ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

ABEL-Wien, BAUR-Zürich, BENEDICKS-Stockholm, BENNEWITZ-Jena, BILTZ-Hannover, BJERRUM-Kopenhagen, BONHÖFFER-Berlin, BORN-Göttingen, BRAUNE-Hannover, BREDIG-Karlsruhe, BRÖNSTED-Kopenhagen, CENTNERSZWER-Riga, CHRISTIANSEN-Kopenhagen, COEHN-Göttingen, COHEN-Utrecht, DEBYE-Leipzig, EBERT-Würzburg, EGGERT-Leipzig, EUCKEN-Breslau, v. EULER-Stockholm, FAJANS-München, FOERSTER-Dresden, FRANCK-Göttingen, FREUNDLICH-Berlin, FÜRTH-Prag, GERLACH-Tübingen, H. GOLDSCHMIDT-Oslo, V. M. GOLDSCHMIDT-Oslo, GRIMM-Ludwigshafen, HABER-Berlin, HAHN-Berlin, v. HALBAN-Frankfurt a. M., HANTZSCH-Leipzig, HENRI-Zürich, HERTZ-Berlin, HERZFELD-Baltimore, v. HEVESY-Freiburg i. Br., HINSHELWOOD-Oxford, HORSTMANN-Heidelberg, HUND-Rostock, HÜTTIG-Prag, JOFFÉ-Leningrad, KAILMANN-Berlin, KOSSEL-Kiel, KRÜGER-Greifswald, LADENBURG-Berlin, LANDÉ-Tübingen, LE BLANC-Leipzig, LE CHATELIER-Paris, LONDON-Berlin, LUTHER-Dresden, MARK-Ludwigshafen, MECKE-Bonn, MEITNER-Berlin, MEYER-Ludwigshafen, MITTASCH-Oppau, MOLES-Madrid, NERNST-Berlin, PANETH-Berlin, POLANYI-Berlin, RIESENFELD-Berlin, ROTH-Braunschweig, SCHMIDT-Münster, SCHOTTKY-Berlin, SEMENOFF-Leningrad, SIEGBAHN-Upsala, SMEKAL-Halle, SVEDBERG-Upsala, STERN-Hamburg, TAYLOR-Princeton, THIEL-Marburg, TUBANDT-Halle, VOLMER-Berlin, WALDEN-Rostock, v. WARTENBERG-Danzig, WEGSCHEIDER-Wien, WEIGERT-Leipzig, WINTHER-Kopenhagen u. ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

144. BAND, 1./2. HEFT

MIT 20 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG 1929 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben Oktober 1929

Printed in Germany

Inhalt.

Seite

Gerhard Eyber, Die photochemische Zersetzung des Eisenpentakarbonyls. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 31. 7. 29) 1

S. Kyropoulos, Physikalische Eigenschaften und Konstitution der Mineralschmieröle. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 26. 7. 29) . . 22

Arne Olander, Studien über Brombernsteinsäure I. Einleitende Untersuchungen. Ionenprodukt des Wassers und einige andere Dissoziationskonstanten. (Eingegangen am 21. 7. 29) 49

Arne Olander, Studien über Brombernsteinsäure II. Zersetzung der Brombernsteinsäure und Acetessigsäure in wässerigen Lösungen. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 21. 7. 29) 73

Arne Olander, Studien über Brombernsteinsäure III. 10. Einige theoretische Betrachtungen über bimokulare Reaktionen in verdünnten Lösungen. (Eingegangen am 21. 7. 29) 118

N. H. Moxnes, Notiz über eine Abänderung des Glockenschen Verfahrens zur quantitativen Analyse mittels Absorption der Röntgenstrahlen. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 2. 9. 1929) 134

Hans Kohner und *Marie-Luise Gressmann*, Über die Konzentrationsabhängigkeit der Molrefraktion einiger Säuren in wässeriger Lösung. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 5. 8. 29) 137

A. Hantzsch und *F. Dürigen*, Über die chemischen Veränderungen von Säuren und Salzen in Lösung auf Grund refraktometrischer Daten. II. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 5. 8. 29) 147

Thomas Iredale, Die Berechnung der Oberflächenspannung aus dem Tropfengewicht. (Eingegangen am 7. 8. 29) 158

Bücherschau.

Walker-Diebach, Der Betriebschemiker 160

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 100 Gratisseparate, eine grössere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. Es wird ersucht, eine unverbindliche Preisangabe einzufordern.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung des Verfassers beizufügen, dass eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, befifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Kompliziertere Zeichnungen sowie Kurven sind am besten fertig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen; die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn am Ende jeder Arbeit deren wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengestellt werden. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Die Figurenunterschriften sind nicht auf die Vorlagen zu schreiben, sondern auf einem besonderen Blatt beizulegen.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, Manuskripte druckfertig, möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit grössere Änderungen zu vermeiden. Die Kosten für Korrekturen, die sich infolge schlecht leserlichen Manuskriptes nötig machen, oder bei denen Zeilen bzw. Seiten neuumbrochen werden, müssen den Herren Autoren belastet werden. Die Verlagsbuchhandlung trägt die Korrekturkosten nur bis M. 4.— pro Druckbogen.

Manuskripte erbeten an Herrn Prof. Dr. Bodenstein, bzw. Herrn Prof. Dr. Simon, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1 oder Herrn Prof. Dr. Drucker, Leipzig C 1, Haydnstr. 1 pt.

Die photochemische Zersetzung des Eisenpentacarbonyls.

Von

Gerhard Eyber.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 31. 7. 29.)

Die Zersetzung des Eisenpentacarbonyls im Licht wird näher untersucht, die Quantenausbeute bestimmt und der Einfluss von Fremdgaszusätzen studiert. Anschliessend werden Dampfdrucke des Eisenpentacarbonyls gemessen.

Einleitung.

Eisenpentacarbonyl wurde zum ersten Male von DEWAR und JONES[1]) eingehend untersucht und dafür die Formel $Fe(CO)_5$ festgestellt. Wie sich bei dieser Untersuchung herausstellte, ist Eisenpentacarbonyl ein Körper von grosser Reaktionsfähigkeit. Ganz besonders auffallend ist die Zersetzung des Eisencarbonyls bei Belichtung[2]). In der Arbeit von DEWAR und JONES nimmt deshalb die Untersuchung der Zersetzung des Eisencarbonyls im Licht einen hervorragenden Teil ein. Die von den Verfassern daraus gezogenen Folgerungen seien im nachstehenden kurz dargelegt:

Die Zersetzung findet in flüssiger Phase nach folgendem Schema statt: $2Fe(CO)_5 + \text{Licht} = \underset{\text{fest}}{Fe_2(CO)_9} + CO$. Im Dunkeln tritt eine Rückbildung des Pentacarbonyls mit sehr geringer Geschwindigkeit ein. Daraus ist zu schliessen, dass man es mit dem heterogenen Gleichgewicht: $2Fe(CO)_5 + \text{Licht} \leftrightarrows Fe_2(CO)_9 + CO$ zu tun hat. Unter den gewählten Versuchsbedingungen ist oberhalb 50° keine Zersetzung des Eisencarbonyls durch Licht und auch keine andere Reaktion zu bemerken. Diese Wahrnehmung ist auf eine Verschiebung des Gleichgewichts bei höherer Temperatur in Richtung auf das Pentacarbonyl zurückzuführen. Theoretisch lässt sich dies folgendermassen begründen: Im Gegensatz zu der Lichtreaktion der Zersetzung hat die Dunkelreaktion der Rückbildung einen erheblichen Temperaturkoeffizienten. Ausserdem wird die sehr geringe Löslichkeit und damit die Konzentration des entstandenen Diferro-nona-carbonyls in der Flüssigkeit mit der

[1]) DEWAR und JONES, Proc. Royal Soc., London A **76**, 558. 1905; **79**, 66. 1907.

[2]) Über andere Reaktionen siehe FREUNDLICH und CUY, Ber. **56**, 2264. 1923. FREUNDLICH und MACHOW, Z. anorgan. Chem. **141**, 317. 1924. MITTASCH, Z. angew. Chem. **30**, 827. 1928, Zusammenstellung der physikalischen Eigenschaften.

Temperatur stark erhöht. Beide Faktoren befördern die Dunkelreaktion gegenüber der Lichtreaktion derart, dass bei höherer Temperatur — in diesem Falle schon 56° — kein Nonacarbonyl durch Belichtung gebildet werden kann. Dass die Löslichkeit ein bestimmender Faktor dabei sei, wurde von den Verfassern aus der Tatsache geschlossen, dass in guten Lösungsmitteln für Eisennonacarbonyl die Geschwindigkeit der Rückbildung erheblich grösser ist als in schlechten.

Die in der Arbeit von DEWAR und JONES gemachten Angaben über die eingestrahlte Lichtmenge und die dabei erzeugte Geschwindigkeit der Zersetzung des Pentacarbonyls lassen indes keine Schlüsse auf die Grösse der absorbierten Energie und den damit verbundenen Reaktionsmechanismus zu. Hierüber Auskunft zu erhalten, war der Zweck vorliegender Arbeit.

Vorversuche I.

Die Substanz sollte, ähnlich wie von DEWAR und JONES, in flüssiger Phase untersucht werden[1]). Das sich bei der Zersetzung im Licht entwickelnde Kohlenoxyd sollte gasvolumetrisch bestimmt werden, um die Reaktion verfolgen zu können. Wie eine Überschlagsrechnung ergab, war bei Kenntnis der Löslichkeit des Kohlenoxyds in dem betreffenden Lösungsmittel und der Dampfdruckerniedrigung, die durch das gelöste Pentacarbonyl erzeugt wird, eine hinreichende Genauigkeit der Messung zu erwarten. Die Durchführung dieses Planes ergab jedoch verschiedene Störungen.

Zunächst fand sich kein geeignetes Lösungsmittel für die entstehenden gelben Kristalle des Nonacarbonyls, in dem man die Reaktion hätte störungsfrei vor sich gehen lassen können[2]). Diese Kristalle erschwerten nämlich die Übersicht über die Absorption des eingestrahlten Lichtes, namentlich wenn sie sich an der vorderen Einstrahlungsfläche der Küvette abgesetzt hatten. Zum anderen scheiden sich in vielen Lösungsmitteln für Pentacarbonyl, z. B. Äther, Hexan und Aceton, ausser den Kristallen noch schmierige Nebenprodukte aus.

Gleichzeitig traten in der überlagernden Gasphase Nebel auf, die einen dichten, gelbbraunen, amorphen Niederschlag an der Glaswand absetzten. Da sich die Kristalle durch Auswaschen mit Eisessig von diesen Produkten befreien liessen, lag die Vermutung nahe, dass es

[1]) Das verwendete Pentacarbonyl wurde dankenswerterweise von Herrn Prof. MITTASCH von der I.-G. zur Verfügung gestellt. [2]) HIEBER und SONNEKALB, Ber. **61**, 558.

sich hierbei um Eisenoxyd bzw. Eisenhydroxyd handle. Essigsäure und Essigsäure-Anhydrid, die, als Lösungsmittel vom Pentacarbonyl gebraucht, die Kristalle rein ausfallen liessen[1]), gewährleisteten daher keine Reaktion ohne Nebenprodukte. Was nun die Entstehung dieser Nebenprodukte anlangte, so war zu vermuten, dass es sich hierbei um eine Reaktion des Pentacarbonyls mit der in dem Lösungsmittel befindlichen Feuchtigkeit oder dem gelösten Sauerstoff handle. Auch die erwähnten Nebel konnten denselben Ursprung haben. Die Ausschliessung des Sauerstoffs und der Feuchtigkeit war deshalb erforderlich. Um Sauerstoff möglichst zu entfernen, wurde die Lösung vor der Belichtung eingefroren und die darüber befindliche Atmosphäre abgepumpt. Das hatte sofort den Erfolg, dass nach dem Auftauen und Belichten der Lösung die Nebel nicht mehr beobachtet werden konnten.

Um eine möglichst intensive Trocknung zu erreichen, wurde das als Lösungsmittel dienende Hexan (normal) mit Natriumdraht vorgetrocknet und im Vakuum mehrmals über Phosphorpentoxyd destilliert. Auch die darauffolgende Herstellung der Lösung erfolgte unter Luftabschluss. Durch die entsprechende Versuchsanordnung gelang es, die Nebenreaktion erheblich zurückzudrängen. In konzentrierten Lösungen (80 Volumproz.) lieferte jetzt die Reaktion nach geringer anfänglicher Trübung (Induktionsperiode!) reine Kristalle von Nonacarbonyl. In sehr verdünnten Lösungen (0·5 %) erschien die Nebenreaktion im Anfang erheblicher. Nach kurzer Zeit jedoch bildeten sich gleichfalls reine Kristalle von Nonacarbonyl.

Wie bereits oben erwähnt, erforderte es der Versuchsplan, die absorbierte Lichtenergie genau zu bestimmen. Die Entscheidung über die Wahl des Versuchsweges gab daher die Untersuchung des Absorptionsspektrums. Es war beobachtet worden, dass die Lösung von Eisenpentacarbonyl während der Belichtung ihre Farbe änderte. Während sie vorher gelb war, wurde sie sofort nach dem Belichten, noch ehe Kristallabscheidung erfolgt war, orange. Aufnahmen einer Lösung von etwa 5 % Carbonyl in Hexan und Schichtdicke von 2 cm gaben vor einem Glasspektrographen die in Fig. 1 wiedergegebenen Spektren. Von diesen war Nr. 1 vor, die andern jeweils nach gewissen Bestrahlungszeiten gemacht. Oben und unten wurde zur Orientierung ein Neonspektrum photographiert, das eine starke Linie im Gelb (585 mμ) und eine im Blau (448 mμ) aufweist. Die Aufnahmen waren alle gleichlang mit einem NERNST-Brenner exponiert.

[1]) SPEYER und WOLFF, Ber. **60**, 1424.

Nr. 2 zeigt das Absorptionsspektrum der klaren Orangelösung,
Nr. 3 nach dem Absitzenlassen der ersten Kristalle,
Nr. 4 nach dem Einfrieren und Wiederauftauen der ganzen Lösung,
Nr. 5 nachdem sich einige Kristalle an der Wand abgesetzt hatten,
Nr. 6 zeigt das Absorptionsspektrum des reinen Lösungsmittels.

Die im Spektrum Nr. 6 auftretende Lücke rührt nicht von Absorption durch Hexan her, sondern von einer geringeren Empfindlichkeit der Platte an der betreffenden Stelle. Reines Hexan absorbiert erst merklich im kurzwelligen Ultraviolett[1]).

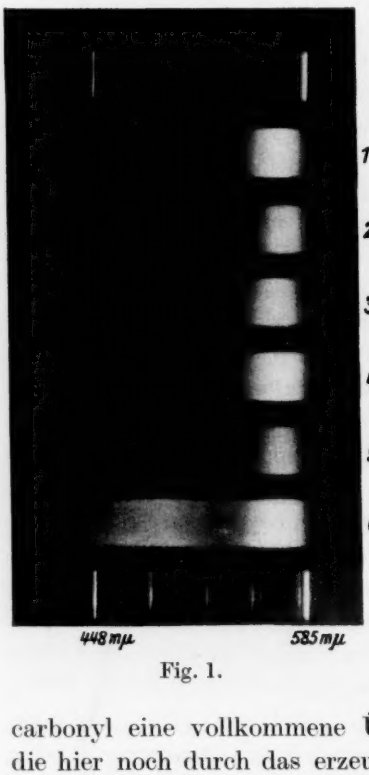


Fig. 1.

Das Absorptionsspektrum der Eisenpentacarbonyllösung zeigt nach diesen Aufnahmen nach kurzer Belichtung eine starke Verschiebung nach Rot. Bei normalem Verlauf wäre nur eine Schwächung der Absorption zu erwarten gewesen, da das entstehende Nonacarbonyl praktisch unlöslich ist. Dies rührt vermutlich von kolloiden Teilchen des orange gefärbten Nonacarbonyls her. Durch Einfrieren (Aufnahme Nr. 4) der Lösung werden diese Teilchen koaguliert und lassen dann das ursprüngliche Spektrum des Pentacarbonyls wieder hervortreten. Wie noch andere Aufnahmen ergaben, zeigen die Stoffe Penta- und Nonacarbonyl eine vollkommene Überlagerung der Absorptionsspektren, die hier noch durch das erzeugte trübe „Medium“[2]) in undefinierter Weise beeinflusst wurden. Eine quantitative Feststellung der von dem Pentacarbonyl absorbierten Energie war deshalb nicht möglich und die geplante Arbeitsmethode musste verlassen werden.

Vorversuche II.

Aus diesem Grunde wurde beschlossen, die Zersetzung des Eisenpentacarbonyls in gasförmigem Zustand zu untersuchen. Hierbei

[1]) Weigert, Optische Methoden, S. 213. [2]) Weigert, loc. cit., S. 170.

hatte man den Vorteil von nur zwei Phasen, und ausserdem konnte die Reaktion, da sie unter Druckverminderung verläuft, bequem manometrisch verfolgt werden. Der niedrige Dampfdruck des Pentacarbonyls — nach DEWAR und JONES 25 mm bei Zimmertemperatur — ist nur eine geringe Unzulänglichkeit, wenn hinreichend genaue Manometer zur Verfügung stehen. Es war ausserdem zu erwarten, dass mit dem Wegfallen des Lösungsmittels auch die Nebenreaktion vollständig aufhören würde. Die Verhältnisse konnten sonst analog denen von DEWAR und JONES in flüssiger Form beobachteten gelten. Das Nonacarbonyl hat einen nicht nachweisbaren Dampfdruck. Die Reaktion ist in der Gasform die gleiche, wie das Auftreten der gleichen Kristalle in der Lösung und im Gasraum beweist[1]). Die Absorptionsspektren verhalten sich gleichfalls ähnlich denen in flüssiger Phase. Um dies festzustellen, wurde durch ein 90 cm langes Supraxglasrohr mit zwei planen Wänden, in dem sich Pentacarbonyldampf befand, das Absorptionsspektrum im sichtbaren Licht photographiert. Die Absorption dort war naturgemäss der geringen Konzentration wegen erst im Violett erheblich. Es erschien deshalb notwendig, mit kürzeren Wellenlängen zu arbeiten. Hierzu wurden mit einem Quarzspektrographen entsprechende Aufnahmen gemacht. Der Pentacarbonyldampf befand sich in einem 20 cm langen Quarzrohr mit planen Wänden. Der Gasdruck war hergestellt worden, indem flüssiges Pentacarbonyl, das sich in einem an das Quarzrohr seitlich angesetzten Gefäss befand, auf 17° erwärmt worden war. Das entspricht einem Dampfdruck von 15 bis 16 mm *Hg* (siehe Dampfdruckkurve). Als Lichtquelle diente eine Wasserstofflampe, die bei 100 Milliamp. und 2000 Volt brannte[2]). Sie wurde „end on" gebraucht und lieferte ein kontinuierliches Spektrum bis zum kurzwelligen Ultraviolett. Die eingesprengten Linien rühren von beigemischtem Quecksilberdampf her und können zur Orientierung dienen (Fig. 2).

Fig. 2.

[1]) BRILL, Z. Kristallogr. **65**, 85, 1927. [2]) BAY und STEINER Z. Physik **49**, 337. 1927.

Aufnahme 1 zeigt das Absorptionsspektrum der Substanz 60 Sekunden exponiert,

Aufnahme 2 zeigt das Absorptionsspektrum des leeren Gefässes 20 Sekunden exponiert,

Aufnahme 3 zeigt das Absorptionsspektrum der Substanz 60 Sekunden exponiert.

Ein Vergleich der Belichtungszeiten und der Schwärzung der Platte gestattet eine selbstverständlich nur annähernde Schätzung der Absorption, zumal da die Aufnahmen durch Schwankungen der Lampe beeinflussbar sind. Sie war jedoch genügend, um ein Wellengebiet festzustellen, in dem die Absorptionskoeffizienten für die einzelnen Wellenlängen nicht stark voneinander abweichen. Das Gebiet von 366 bis 436 mμ wurde demnach für die Bestrahlung vorgesehen.

Wie oben erwähnt, spielt bei der Zersetzung des Pentacarbonyls in der Lösung ein Dunkelgleichgewicht zwischen Nona- und Pentacarbonyl eine Rolle. Die Wiedervereinigung im Dunkeln der aus gasförmigem Pentacarbonyl entstandenen Kristalle mit dem gebildeten Kohlenoxyd wurde trotz stundenlangem Abwarten niemals beobachtet. Demnach ist die Geschwindigkeit der Gegenreaktion gegebenenfalls derart gering, dass sie für die Messung der Lichtreaktion nicht berücksichtigt zu werden braucht.

Eine Abscheidung der Kristalle an den Wänden des Reaktionsgefässes trat, ähnlich wie bei den Versuchen in Flüssigkeit, auch hier ein. Die Folge davon war, dass mit Beschlagen der Einstrahlungsfläche eine Behinderung des Lichtzutritts und damit auch der Reaktion verbunden war. Es konnte in einem Falle nur durch häufiges Verschieben der Lampe vor dem Reaktionsgefäss eine Zersetzung bis ungefähr 92% durchgeführt werden. Um trotz dieses Beschlages quantitative Messungen durchführen zu können, wurde zunächst versucht, die abgeschiedenen Kristalle durch einen in das Reaktionsgefäss eingebauten elektromagnetisch betriebenen Wischer ständig zu entfernen. Aber trotzdem bei diesem verschiedene Formen und für seine Schabefläche verschiedene Materialien — von Stahlschneiden bis zu Baumwollpolstern — ausprobiert wurden, brachte er keinen genügenden Erfolg, da die Kristalle sich leicht verschmierten:

Der endlich zum Ziele führende Weg beruhte auf folgender Überlegung: Durch Wahl einer genügend grossen Bestrahlungsfläche und eines geeigneten Gesamtvolumens musste es möglich sein, den entstehenden Niederschlag von Nonacarbonyl genügend zu verteilen und

die Behinderung der Reaktion dadurch herabzusetzen. Die Beobachtung zeigte, dass in Gefässen mit kleiner Bestrahlungsfläche in kurzer Zeit durch die Belichtung ein Beschlag entstanden war, der ungefähr 70 bis 80% des eintretenden Lichtes zurückhielt und die Reaktion zum Stillstand brachte. Wenn man jedoch bei derselben Quantenintensität eine grosse Bestrahlungsfläche hatte, so konnte eine weitgehende Zersetzung in relativ kurzer Zeit beobachtet werden. Die Hauptschwierigkeit bestand nun darin, eine genügend grosse Küvette herzustellen, die den Anforderungen der Vakuumfestigkeit und Reinheit genügte. Gekittete Küvetten zeigten Gasabsorption und liessen sich den Versuchsbedingungen gemäss nicht genügend evakuieren; ausserdem trat infolge häufiger Reinigung eine Schmutzansammlung in den Fugen und Zersetzung des Kittes ein. Endlich fand sich in Gestalt einer eleganten Parfümflasche ein flaches viereckiges Glasgefäss mit einer Bestrahlungsfläche von 100 cm^2, 5 cm Schichtdicke und genügend starken Wänden. Sein inneres Volumen betrug ungefähr 500 cm^3 und wurde durch Auswiegen mit Wasser genau bestimmt, um die Konzentration der eingefüllten Gase berechnen zu können. Bei senkrechter Aufstellung der Küvette verteilte sich der Niederschlag nicht nur gut, sondern ein grosser Teil davon fiel im Innern senkrecht zu Boden. Reinigung und Evakuierung machte keine Schwierigkeit.

Versuchsanordnung.

Schon im Laufe der Vorversuche war beobachtet worden, dass Eisenpentacarbonyl gegen Hahnfett und ähnliche Substanzen empfindlich ist. Es mussten aus diesem Grunde derartige Stoffe in der Apparatur ausgeschlossen werden. Die endgültige Anordnung war demnach folgende (Fig. 3):

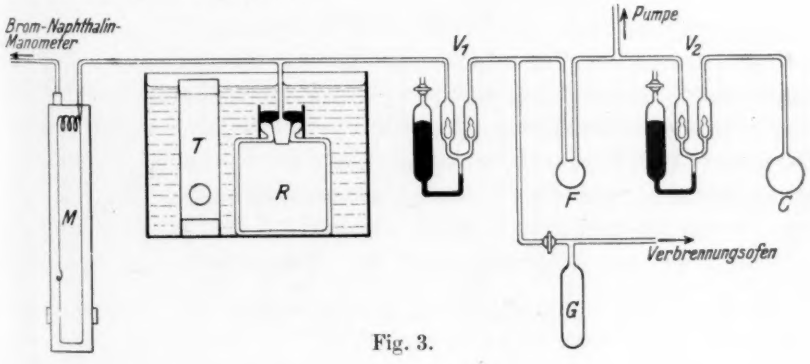


Fig. 3.

Das Reaktionsgefäss R bestand aus der oben beschriebenen Glasflasche. Von ihr führte durch einen ungefetteten Schliff mit Quecksilberdichtung eine Glasleitung zu dem Quecksilberventil $V\,1$ und von diesem durch ein Ausfriergefäss F zu dem Ventil $V\,2$ und dem Vorratsgefäss C für Pentacarbonyl. Eine zweite Leitung (kapillar) führte von R zu einem Quarzspiralmanometer M, das mittels eines Bromnaphthalinmanometers kompensiert werden konnte. Zwischen den Ventilen $V\,1$ und $V\,2$ befanden sich zwei Abzweigungen. Die eine führte zur Quecksilberpumpe und diente gleichzeitig als Entladungsröhre (Vakuumprüfer), die andere führte zu einem Vorratsgefäss G für beizumischende Fremdgase. Das Reaktionsgefäss befand sich in der Mitte eines 10 bis 12 Liter fassenden Wasserbehälters, dessen Vorderfläche aus einer Glasscheibe bestand, vor die ein Glaslichtfilter (siehe unten) geschoben werden konnte. Dicht neben R befand sich eine Thermosäule von Kipp und Zonen T, die von einem Blechkasten mit einem Glasfenster gegen das Wasser abgeschlossen war und mit einem Spiegelgalvanometer von geringer Dämpfung gut isoliert in Verbindung stand. Sie war so justiert, dass ihre Vorderfläche in der Ebene der vorderen Fläche der Küvette lag. Hierdurch wurde bewirkt, dass Küvette und Thermosäule gleichzeitig belichtet wurden und auf letzterer die Schwankungen der Lichtquelle während der Bestrahlung zu beobachten waren. Das Spiegelgalvanometer wurde mit einem Fernrohr in ungefähr 3 m Abstand beobachtet. Um die Küvette möglichst gleichmässig zu belichten, war die in wagerechter Lage stehende Quecksilberlampe (Heräus) in ziemlich grosser Entfernung (50 cm) vor R montiert worden. Aus dem gleichen Grunde wurden die unregelmässigen Randpartien des Reaktionsgefässes durch Übermalung mit schwarzem Lack abgeblendet.

Energiemessung.

Bei sämtlichen Versuchen wurde mit der Thermosäule ballistisch gemessen[1]), indem durch eine vor dem Wasserbehälter angebrachte Schiebetür die Belichtung plötzlich bewirkt werden konnte. Diese Methode hatte Vor- und Nachteile. Da eine Messung ungefähr 5 Minuten dauerte, wurde selbst durch mehrere Messungen die Substanz nicht merkbar zersetzt. Jedoch wurden die Messungen durch die „augenblicklichen Schwankungen" der Quecksilberlampe manchmal

[1]) Bodenstein und Lütgemeyer, Z. physikal. Chem. **114**, 217. 1924. Kohlrausch, Lehrb. d. Physik, S. 435.

empfindlich beeinflusst, so dass immer mehrere Messungen erforderlich waren. Die Lampe, vor die ein Regulierwiderstand von 70 Ohm geschaltet war, war in einem Schutzkasten mit entsprechender Luftkühlung untergebracht worden und wurde nach längerem Einbrennen ausser mit Ampere- und Voltmesser mit der Thermosäule kontrolliert. Sie zeigte (160 Volt 2·4 Amp.) eine Konstanz von ungefähr 10%. Eine grosse Zahl von Messungen ergab eine örtliche Gleichmässigkeit der Bestrahlung der Küvette von 3 bis 4% Abweichung. Die Thermosäule hatte eine bestrahlte Fläche von 3·1 cm^2 und war auf absolute Energie mit der Hefnerkerze geeicht[1]). Die Eichung erfolgte im allgemeinen nach der Methode von GERLACH[2]). Auf einer 1 m langen optischen Bank, an deren Enden die Hefnerkerze und die Thermosäule standen, wurden mehrere Metallblenden von vorgeschriebener Grösse montiert, von denen die der Hefnerkerze am nächsten stehende mit einer Schiebetür versehen war. Dadurch konnte die Belichtung, ohne die Kerze zu stören, schnell unterbrochen oder eingeleitet werden. 13 Messungen ergaben im Mittel einen Ausschlag von 14 Skalenteilen mit einer Höchstabweichung von 5%.

Absorptionsmessung.

Zur Bestrahlung des Pentacarbonyls wurde ein Glaslichtfilter (Reinblau 1 mm dick) von SCHOTT und Genossen verwendet. Es hat eine grosse Durchlässigkeit nur im Blau und langwelligen Ultraviolett, dagegen eine sehr geringe im Ultrarot. Es kommen zur Berechnung des Schwerpunktes des Filters aus dem *Hg*-Spektrum folgende Linien (siehe Fig. 2) mit den Durchlässigkeitszahlen in Betracht:

mμ	366	405	436
%	74	88	77

Diese Linien werden alle auch von gewöhnlichem Glas in dickeren Schichten fast ungeschwächt durchgelassen[3]). Aus Angaben über die Energieverteilung dieser Linien[4]) lässt sich ein Schwerpunkt von 400 mμ berechnen. Die Angaben der Energieverteilung der einzelnen Spektralgebiete[5]) gestattet es ferner, die sehr geringe Durchlässigkeit des Filters im Gebiete 0·8 bis 1·0 μ, das von dem die Küvette umgebenden Wasser nicht absorbiert wird, zu vernachlässigen. Die Annahme eines Schwerpunktes im Rahmen dieser Versuche ist gestattet, wenn

[1]) Abbildung siehe WEIGERT, loc. cit., S. 24. [2]) GERLACH, Physikal. Ztschr. **14**, 577. 1913. [3]) WEIGERT, loc. cit., S. 54. [4]) WINTER, Z. Elektrochem. **19**, 395. 1913; **20**, 109. 1914. [5]) WEIGERT, loc. cit., S. 293.

man bedenkt, dass die Änderung des Lichtquantums hierbei im Höchstfalle 10% ausmacht. Eine monochromatische Belichtung hatte zu lange Belichtungszeiten erfordert, was seinerseits wieder eine Fehlerquelle gewesen wäre.

Zur Feststellung der Absorption dieses Lichtes durch Pentacarbonyl wurde die Lampe längere Zeit mit der Thermosäule, die sich diesmal hinter der ungefüllten Küvette befand, auf Konstanz geprüft. Nachdem diese innerhalb längerer Zeitabschnitte gesichert erschien, wurden aus dem Vorratsgefäss ein gewisser Druck Pentacarbonyl eingelassen und sofort möglichst schnell hintereinander die jeweiligen ersten Ausschläge der Thermosäule beobachtet. Die Messung des leeren und ungefüllten Gefässes lagen 5 bis 10 Sekunden zeitlich auseinander, so dass ein Vergleich der Lichtstärken gestattet ist.

Galvanometerausschläge.

Leer	Gefüllt	Leer	Gefüllt
51·5	37·9	44·8	36·4
51·2	37·5	44·1	36·7
50·7		44·7	36·3
51·4	37·3	44·1	35·7
50·5	36·8	44·1	35·9
		44·2	35·2
Mittel: 51·06	37·37	44·33	36·03

Aus den Mittelwerten lässt sich die Absorption für die dazugehörigen Drucke Pentacarbonyl berechnen.

% Absorption	Druck des $Fe(CO)_5$
26·8	153·7 mm Bromnaphthalin
18·7	101·0 „ „

Von einer Bestimmung kleinerer Absorptionen wurde wegen der „augenblicklichen Schwankungen" der Lampe (siehe oben) abgesehen. Durch die festgestellten Punkte ist im Verein mit der Absorption bei Druck 0 eine schwach gekrümmte Kurve gegeben, die mit hinreichender Sicherheit die zwischenliegenden Werte zu interpolieren gestattet.

Im Laufe der Versuche stellte sich heraus, dass das Eisenpentacarbonyl in dem Vorratsgefäss bei nicht genügender Vorsicht einige Stunden nach dem Einfüllen im Dunkeln bereits einen erheblichen flockigen Niederschalg absetzte, ganz ähnlich den Nebenprodukten, die bei der Belichtung von Lösungen auftraten (siehe oben). Es war

deshalb die Vermutung begründet, dass es sich hierbei gleichfalls um Reaktion mit Sauerstoff oder anhaftender Feuchtigkeit handle, die beide bei der Füllung des Vorratsgefässes ausgeschlossen werden mussten. Das Vorratsgefäss wurde deshalb auf folgende Weise gefüllt: An das verdunkelte Vorratsgefäss *C* (Fig. 3) war der Tubus eines ähnlichen kleinen Kolbens angesetzt worden, in dem sich ungefähr 20 cm^3 Pentacarbonyl befanden. Durch Einfrieren des Carbonyls mit flüssiger Luft und Abpumpen durch das Ventil *V 2* wurde die Luft aus beiden Gefässen entfernt und darauf *V 2* geschlossen. Durch Kühlung von *C* wurde dann das Überdestillieren eines Teils des Pentacarbonyls erreicht. Nach Abkühlung beider Gefässe konnte endlich der verbindende Tubus ohne thermische Zersetzung der Substanz abgeschmolzen werden. Das so erhaltene Pentacarbonyl war von helloranger Färbung und wurde durch häufiges Auftauen, Einfrieren und darauf folgendes Abpumpen bis zur „Entladungsfreiheit" von gelösten Gasen befreit. Durch dieses Verfahren war das Pentacarbonyl ein paar Tage lang vollständig klar zu erhalten. Dann stellte sich jedoch heraus, dass mit dem Dunklerwerden der klarbleibenden Flüssigkeit eine gewisse Menge Fremdgas (vermutlich Kohlenoxyd) sich langsam entwickelte, dessen Mitführung in das Reaktionsgefäss die Ergebnisse selbstverständlich fälschte. Es wurde deshalb vor jedem Versuch eine geringe Menge auf dem Vorratsgefäss in das davorliegende Ausfriergefäss *F* destilliert und, wie oben, durch Einfrieren und Abpumpen von anhaftendem Gas befreit. Dieses in *F* befindliche Pentacarbonyl hatte immer die hellgelbe Farbe des reinen Stoffs und wurde zur Füllung von *R* benutzt.

Ähnlich wie bei Belichtung der Lösung wurde auch anfangs bei vielen Versuchen, namentlich bei solchen, bei denen nur oberflächlich mit alkalischer Pyrogallollösung und Schwefelsäure gereinigte Fremdgase dem Pentacarbonyl zugesetzt waren, eine Induktionsperiode bemerkt. Sie war nach einigen Minuten abgelaufen und bestand in einem relativ schnellen Ansteigen des Drucks nach der Belichtung, statt eines Abfallens, das der Zersetzung entsprochen hätte. Nach dieser Periode fiel der Druck in der gewohnten Grössenordnung. Dieser Vorgang wurde als eine Reaktion des in den Zusatzgasen als Verunreinigung enthaltenen Sauerstoffs mit dem Pentacarbonyl gedeutet. In der Tat liess sich diese Nebenreaktion durch sorgfältige Reinigung der Gase und durch gutes Auspumpen des Gefässes *R* vor der Füllung vermeiden. Die Gasreinigungsapparatur für die Zusatzgase war kurz folgende:

Sämtliche verwendeten Gase wurden aus Bomben entnommen und strömten sehr langsam (Blasenzähler) durch ein elektrisch geheiztes und vorher ausgepumptes Verbrennungsrohr aus Berliner Porzellan. Es war mit einer dicht gewickelten, blanken Kupferdrahtnetzrolle und einer kleineren oxydierten beschickt worden und wurde auf dunkle Rotglut erhitzt. An den Enden des Rohres waren Glasstutzen aufgekittet, die das Anblasen an die eigentliche Apparatur gestatteten. Dann passierte der Gasstrom zwei Spiralwaschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure und, wenn erforderlich, mit Kalilauge und füllte das Gefäss *G*, das längere Zeit in flüssiger Luft stehen gelassen wurde. Durch diese Anordnung sollte eine genügende Reinigung der Gase von Sauerstoff und Ölgasen erreicht werden. Bei Verwendung von Kohlenoxyd traten an die Stelle der Kupferrollen Graphitstückchen. Das Rohr wurde dann auf helle Rotglut gebracht. Bei einigen Versuchen mit Wasserstoff wurde statt des Verbrennungsofens ein Palladiumasbestofen verwendet, der die gleichen Ergebnisse lieferte.

Um diese Gase dem in *R* befindlichen Carbonyl zusetzen zu können, musste vermieden werden, dass das Pentacarbonyl nach Öffunung von *V 1* aus *R* nach *F* zurückdiffundierte. Es wurde daher in dem vorher evakuierten Raum zwischen *V 1* und *V 2* mit dem Zusatzgas ein annähernd gleicher Druck wie in *R* hergestellt, der dann ein leichtes Öffnen des Ventils *V* 1 gestattete. Das Gas wurde, um nicht durch Komprimieren in der Manometerleitung eine Entmischung herbeizuführen, in langsamem Strom eingelassen.

Die Versuche wurden so ausgeführt, dass jeweils nur eine, und zwar die erste Druckdifferenz nach Belichtungsanfang gemessen und dann der Versuch abgebrochen wurde. Hierdurch sollte verhindert werden, dass der oben erwähnte, an den Einstrahlungsflächen sich absetzende Beschlag des Reaktionsprodukts erheblichen Einfluss auf die Absorption der Strahlung bekäme. In der Tat war die Absorption des entstandenen Niederschlags mit der für die übrigen Messungen gebrauchten Methode nicht festzustellen und deshalb zu vernachlässigen, um so mehr, als ja beide Glaswände der Küvette einen Beschlag erhielten, aber nur der vordere für die Absorption des Lichtes in Betracht kam. Die Reinigung der Küvette erfolgte nach jedem Versuch mit konzentrierter Salpetersäure und destilliertem Wasser.

Da der Dampfdruck des Eisenpentacarbonyls klein ist, sogar, wie unten berichtet, wesentlich kleiner als in der Literatur angegeben ist,

war die Variationsmöglichkeit der angewendeten Carbonyldrucke von vornherein sehr beschränkt. Eine wesentliche Steigerung des Dampfdrucks hätte sich nur durch Steigerung der Temperatur des umgebenden Systems erreichen lassen, der wiederum durch die thermische Umlagerung des Eisencarbonyls nach den Gleichungen:

$$Fe_2(CO)_9 = Fe(CO)_5 + Fe(CO)_4$$
$$2\,Fe(CO)_4 = Fe(CO)_5 + Fe + 3\,CO,$$

die schon bei 46° beobcahtet worden war[1]), ein Ziel gesetzt worden wäre.

Da es, wie bemerkt, darauf ankam, möglichst kleine Umsätze mit einiger Genauigkeit zu beobachten, war das erwähnte Kompensationsmanometer mit Bromnaphthalinfüllung sehr geeignet. Das spez. Gewicht des letzteren beträgt 1·48 (20°) und gestattet, Druckdifferenzen von der Grössenordnung 0·1 mm *Hg* bequem abzulesen. Es wurde deshalb eine Zersetzung von nur ungefähr 10% bei allen Versuchen für genügend erachtet.

Bestimmung der Quantenausbeute.

Zur Bestimmung der Quantenausbeute wurde folgendermassen gearbeitet. Nachdem die Lampe eingebrannt und die Küvette *R* gut evakuiert war und Temperaturausgleich mit dem Wasserbehälter eingetreten war, wurde, wie oben angegeben, der gewünschte Carbonyldampfdruck in *R* eingelassen. Nach dem Einstellen des Manometers wurde 5 bis 10 Minuten gewartet, um zu beobachten, ob der Druck sich ändere. Durch Aufziehen des Schiebers zwischen Lampe und Wasserbehälter wurde die Belichtung bewirkt und gleichzeitig die Energie der Lampe durch die Thermosäule gemessen. Der hierdurch erhaltene Wert galt dann als durchschnittliche Energie der Lampe während der jeweiligen Belichtungsdauer, die bei den Versuchen von 7 bis 25 Minuten schwankte. Eine weitere Beobachtung des Galvanometers liess nun nach dem Aufhören der periodischen Schwingungen einen konstanten Ausschlag erkennen, der sich nur mit den Energieschwankungen der Lampe veränderte und so erlaubte, bei zu grossen Schwankungen die entsprechenden Versuche zu verwerfen. Die Temperatur des Wasserbehälters wurde auf 20° ± 0·2° gehalten.

In Tabelle 1 sind die Versuche zahlenmässig dargestellt. Sie zeigt unter *P* die angewendeten Drucke des Pentacarbonyls in dem möglichen Bereich von 1:4. Unter *A* ist die Anfangsabsorption, die der

[1]) Dewar und Jones, loc. cit.

Tabelle 1.

Nr.	P	A	HK	$\frac{\Delta p}{\Delta t} \cdot 10^3$	$\frac{d[CO]}{dt} \cdot 10^7$	$E \cdot 10^7$	k_1
1	164·6	29·65	4·14	15·2	0·905	0·737	1·22
2	158·7	28·62	3·97	14·2	0·845	0·682	1·23
3	80·9	15·77	4·26	7·42	0·442	0·403	1·09
4	92·9	17·99	4·26	8·84	0·526	0·460	1·14
5	82.2	16·03	4·14	8·19	0·482	0·398	1·21
6	42·3	8·15	4·51	4·13	0·246	0·221	1·11
7	40·2	7·72	4·29	3·73	0·222	0·199	1·11
8	121·6	23·12	4·27	12·40	0·737	0·593	1·24
9	124·0	23·45	4·19	13·30	0·792	0·589	1·31
10	120·9	22·91	4·60	11·8	0·702	0·633	1·10
11	120·6	22·91	4·42	10·7	0·637	0·608	1·04
12	118·8	22·66	4·23	10·60	0·631	0·576	1·12
13	101·3	19·68	4·22	10·00	0·595	0·499	1·19
14	99·7	19·32	4·30	10·50	0·625	0·499	1·25
						Im Mittel:	1·16

Berechnung zugrunde gelegt ist und gleichfalls von 1:4 variiert ist, eingetragen. Sie enthält die Korrekturgrösse für die Reflexion an der hinteren Glaswand der Küvette, wodurch sich die Werte um ungefähr 5% erhöhen. Mit HK ist die Zahl der auf die Thermosäule auftreffenden Hefnerkerzen am Anfang der Belichtung bezeichnet, aus der durch Multiplikation mit dem Verhältnis der Flächen die auf die Küvette fallende Energie berechnet wurde. Die in Mol pro Liter ausgedrückte Bildungsgeschwindigkeit $\frac{d[CO]}{dt}$ ergibt sich aus der beobachteten Geschwindigkeit $\frac{\Delta p}{\Delta t}$, ausgedrückt in Millimeter Bromnaphthalin · sek^{-1}, verbunden mit dem Volumen von $R = 506{\cdot}8$ cm^3.

Die Geschwindigkeit der Reaktion zeigt eine deutliche Proportionalität mit der Absorption. Die pro Sekunde absorbierte Quantenenergie lässt sich durch die pro Liter und Sekunde absorbierte Anzahl Einstein (E) ausdrücken[1]). Hierzu ist die Kenntnis des Energiequantums $h = 4{\cdot}9 \cdot 10^{-12}$ erg. und des Energieinhalts einer Hefnerkerze = 900 erg. erforderlich. Die Quantenausbeute, d. h. die pro Einstein gebildeten Mol Kohlenoxyd ergibt sich durch Division der Werte von $\frac{d[CO]}{dt}$ durch die dazugehörigen Werte von E und ist jeweils unter k_1 zu finden.

[1]) Rodenstein und Wagner, Z. physikal. Chem. **3**, 6. 1929.

Um den Mechanismus der Reaktion aufzuklären, wurden anschliessende Versuche unter Zusatz verschiedener Fremdgase gemacht; und zwar wurde der Anfangsdruck P bei allen Versuchen möglichst konstant gehalten (100 mm Bromnaphthalin). Die Drucke der Fremdgase wurden im Verhältnis zum Pentacarbonyldruck nur von 1:6 geändert, da der Einfluss der Temperaturschwankung auf die kleinen Druckdifferenzen Δp sonst zu grosse Korrektionen erfordert hätten. Unter Q befinden sich jeweils die Quantenausbeuten.

Tabelle 2.

Nr.	P	A	HK	$\frac{\Delta p}{\Delta t} \cdot 10^3$	$\frac{d[CO]}{dt} \cdot 10^7$	$E \cdot 10^7$	$\frac{[H]}{[C]}$	Q	$\frac{k_3}{k_2}$	k_1
15	107·7	20·52	3·6t	3·91	0·233	0·451	6·01	0·51	0·211	1·05
16	101·0	19·63	3·58	3·50	0·209	0·422	6·39	0·49	0·209	1·07
17	99·1	19·21	3·60	3·92	0·233	0·415	6·42	0·56	0·166	1·21
18	98·7	19·10	3·62	4·08	0·243	0·415	5·52	0·59	0·177	1·17
19	99·7	19·42	3·57	4·83	0·288	0·416	3·23	0·69	0·208	1·09
20	99·4	19·42	3·39	5·58	0·332	0·395	2·26	0·84	0·168	1·18
21	99·6	19·42	3·49	4·65	0·277	0·406	4·34	0·68	0·161	1·21
22	99·5	19·42	3·66	4·79	0·285	0·427	4·25	0·66	0·173	1·21
23	100·7	19·83	3·52	7·39	0·440	0·419	1·05	1·05	(0·099)	—
24	98·4	19·10	3·42	5·68	0·338	0·392	2·31	0·88	0·150	1·22
								Im Mittel:	0·181	1·15

Tabelle 2 zeigt Versuche mit Wasserstoff. $\frac{[H]}{[C]}$ drückt das Verhältnis der Partialdrucke des Wasserstoffs und des während Δt herrschenden mittleren Carbonyldruckes aus. Die unter k_1 und $\frac{k_3}{k_2}$ dargestellten Grössen sollen weiter unten erklärt werden. Im Höchstfalle wurde eine Hemmung der Reaktion von etwas über 50% beobachtet. Nach dem Abbrechen der Versuche fanden sich in der Küvette dieselben Kristalle wie bei den Versuchen ohne Zusatzgas. Mittels eines Thermometers mit Zehntelgradteilung wurde die Temperatur des Wasserbehälters vor und nach dem Versuch gemessen und die Druckdifferenz Δp danach umgerechnet, was bei grösseren Drucken eine nicht unerhebliche Korrektur bedeutete.

Tabelle 3.

Nr.	P	A	HK	$\frac{\Delta p}{\Delta t} \cdot 10^3$	$\frac{d[CO]}{dt} \cdot 10^7$	$k_1 \cdot [J_{abs}] \cdot 10^7$	$\frac{[CO]}{[C]}$	Q
25	100·1	19·42	3·44	4·85	0·289	0·454	6·43	0·74
26	100·3	19·42	3·29	4·49	0·267	0·445	6·41	0·70
27	100·2	19·42	3·52	6·55	0·390	0·476	3·21	0·95

Tabelle 4.

Nr.	P	A	HK	$\frac{\Delta p}{\Delta t} \cdot 10^3$	$\frac{d[CO]}{dt} \cdot 10^7$	$k_1 \cdot [J_{abs}] \cdot 10^7$	$\frac{[N]}{[C]}$	Q
28	102·6	19·9	4·11	7·50	0·447	0·569	6·38	0·91
29	97·7	18·8	4·17	7·64	0·455	0·546	6·81	0·96

Tabelle 5.

Nr.	P	A	HK	$\frac{\Delta p}{\Delta t} \cdot 10^3$	$\frac{d[CO]}{dt} \cdot 10^7$	$k_1 \cdot [J_{abs}] \cdot 10^7$	$\frac{[CO_2]}{[C]}$	Q
30	99·8	19·42	3·80	7·78	0·464	0·514	6·18	1·0
31	99·2	19·21	3·45	8·19	0·488	0·461	6·21	1·22

Tabelle 6.

Nr.	P	A	HK	$\frac{\Delta p}{\Delta t} \cdot 10^3$	$\frac{d[CO]}{dt} \cdot 10^7$	$k_1 \cdot [J_{abs}] \cdot 10^7$	$\frac{[Ar]}{[C]}$	Q
32	100·8	19·6	4·12	10·1	0·602	0·562	6·14	1·24
33	97·5	18·8	4·09	8·68	0·517	0·535	6·33	1·16
34	98·2	19·0	4·06	9·17	0·546	0·536	6·30	1·18
35	96·9	18·7	3·73	8·17	0·487	0·486	6·41	1·16

Tabelle 3, 4, 5 und 6 zeigen Versuche, die in ähnlicher Weise mit Kohlenoxyd, Stickstoff, Kohlendioxyd und Argon gemacht wurden und eine wesentlich geringere bzw. gar keine Hemmung aufweisen.

Tabelle 7.

Nr.	P	A	HK	Luft mm	Belichtungszeit Sek.	Dunkelreaktion mm	$\frac{[O_2]}{[C]}$
36	100·1	19·42	3·75	47·3	60	13·5	0·093
37	98·9	19·10	3·73	50·6	60	14·8	0·095

Tabelle 7 zeigt Versuche mit Luft, die einen vollständig anderen Charakter tragen. Im Dunkeln trat bei ihnen nach der kurzen Belichtungszeit von 60 Sekunden eine sehr erhebliche Drucksteigerung auf, die längere Zeit (4 bis 5 Minuten) hindurch beobachtet werden konnte. Belichtete man nach dieser Zeit wieder, so ging die Reaktion ihren gewohnten Gang unter Druckverminderung. Der nach der Dunkelreaktion in der Küvette vorhandene Beschlag war braun gefärbt und in konzentrierter Salpetersäure schwer löslich, im Gegensatz zu Eisennonacarbonyl. Höchstwahrscheinlich war es Eisenoxyd, das in Re-

aktion mit dem Sauerstoff entstanden war. Diese Dunkelreaktion gewährte auch ein Mittel zur Prüfung der Reinheit der angewendeten Zusatzgase. Diese gaben gemischt mit Pentacarbonyldampf nach kurzer Belichtung und anschliessendem Stehenlassen im Dunkeln in keinem Falle eine Drucksteigerung und waren daher durchaus frei von Sauerstoff.

Erörterung der Versuchsergebnisse.

Das Ergebnis der Ausbeutebestimmung in Tabelle 1 zeigt eine geringe Abweichung von dem Werte 1. Diese beruht höchstwahrscheinlich auf einem systematischen Fehler in der Energiemessung, darin bestehend, dass die unvermeidliche Unebenheit der Gefässwände eine Beeinflussung der Schichtdicke erzeugt, die, verbunden mit einer erhöhten Reflexion, die Anzahl der absorbierten Quanten kleiner erscheinen lässt und damit die Ausbeuten erhöht. Die gefundene Geschwindigkeit lässt sich durch die Gleichung:

$$\frac{d[CO]}{dt} = k_1 \cdot [J_{abs}] \tag{1}$$

darstellen, worin $[J_{abs}]$ die pro Sekunde absorbierte Lichtintensität darstellt. Die Reaktion verläuft unter Aufnahme von 72300 cal = 1 Einstein und Umsatz von 2 Mol Eisenpentacarbonyl. Das Schema der Stossreaktion ist etwa so darzustellen:

$$Fe(CO_5) + E = Fe(CO)_5^* \text{ (angeregt)}$$
$$Fe(CO)_5^* + Fe(CO)_5 = Fe_2(CO)_9 + CO. \tag{2}$$

Bei Zusatz von inerten Gasen $[G]$ tritt noch eine dritte Gleichung hinzu:

$$Fe(CO)_5^* + (G) = Fe(CO)_5 + (G)^* \text{ (angeregt)}. \tag{3}$$

Es lässt sich demnach die Reaktionsgeschwindigkeit bei Gaszusatz durch die Gleichung:

$$\frac{d[CO]}{dt} = \frac{k_1 \cdot [J_{abs}]}{1 + \frac{k_3}{k_2} \cdot \frac{[G]}{[C]}}$$

berechnen, in der k_2 die Konstante der Gleichung (2), k_3 die von (3) und $\frac{[G]}{[C]}$ das Verhältnis des Partialdrucks des Zusatzgases zum Partialdruck angeregten Moleküle darstellt. Hier wurde zur Berechnung von $\frac{k_3}{k_2}$ der Mittelwert von k_1 aus Tabelle 1 benutzt. Die erhaltenen Werte schwanken um 0·181. Sie sind leicht durch die erwähnten Schwankungen der Lampe beeinflussbar, da der Fehler nicht nur als Faktor

eingeht. Eine Zurückrechnung der Konstante k_1 mit dem Mittelwert $\frac{k_3}{k_2} = 0{\cdot}181$ ergibt den Mittelwert 1·15 in Übereinstimmung mit Tabelle 1.

Die Berechnung ist nur möglich, wo eine erhebliche Hemmung vorliegt wie bei Wasserstoff. Je kleiner die Hemmung wird, um so grösser wird natürlich die Wirkung der unvermeidlichen Fehlerquellen auf $\frac{k_3}{k_2}$. Die Hemmung durch Kohlenoxyd (Tabelle 3) ist so gering, dass sie erst nach Zersetzung von mehr als 50% praktisch für die Reaktion ohne Zusatzgase von Bedeutung ist.

Kohlendioxyd und Argon zeigen nach Tabelle 5 und 6 keine Hemmung. Stickstoff (Tabelle 4) hemmt nur wenig.

Über die Reaktion mit Luft (Tabelle 7) lässt sich qualitativ folgendes angeben: Vermutlich liegt das Reaktionsschema

$$4\,Fe(CO)_5 + 3\,O_2 = 2\,Fe_2O_3 + 20\,CO$$

als Bruttogleichung vor, die ja eine Reaktion mit erheblichem Druckanstieg darstellt. Die Reaktion, die von einem angeregten $Fe(CO)_5$ ausgeht, ist eine „Kette" von grosser Länge, deren Ende man erst nach mehreren Minuten in der Dunkelheit beobachtet. Bei der photochemischen Zersetzung des Eisenpentacarbonyls liegt diese Reaktion häufig einer Induktionsperiode zugrunde, wenn die Substanz oder die zugesetzten Gase nicht rein sind. In dieser Eigenschaft gibt sie ein wertvolles Kriterium für die Reinheit und hat als solches bei der Ausbildung der Versuchstechnik gute Dienste geleistet.

Dampfdruckmessung.

Im Laufe der Versuche war es aufgefallen, dass die verwendeten Dampfdrucke des Eisenpentacarbonyls niemals den in der Literatur angegebenen[1]) entsprachen. Z. B. ist von Dewar und Jones für 18° ein Dampfdruck von ungefähr 28 mm *Hg* angegeben worden, während hier im Höchstfalle ein solcher von ungefähr 17 mm *Hg* erreicht wurde. Es war deshalb angezeigt, die Dampfdrucke noch einmal genau nachzumessen.

Fig. 4 veranschaulicht die dazu benutzte Apparatur. Das in *C* befindliche Pentacarbonyl konnte durch entsprechende Kühlung zu einem grossen Teil durch das Quecksilberventil *V 2* in das vorher gut ausgepumpte Gefäss *F 1* destilliert werden. Von diesem in *F 1*

[1]) Dewar und Jones, loc. cit.

befindlichen Carbonyl wurde nach Schliessen von *V 2* und Öffnen des Ventils *V 1* etwa die Hälfte auf die gleiche Weise langsam in das Gefäss *F 2* befördert (siehe oben, das mit dem Quarzspiralenmanometer *M* in Verbindung stand. Um zu verhindern, dass sich vielleicht Quecksilberdampf in *F 2* kondensiere und das Carbonyl verunreinige, wurde die letzte Destillation nur bei —14° vorgenommen. Nach Schliessen von *V 1* wurden darauf mit dem so gereinigten Pentacarbonyl Dampfdruckmessungen zwischen den Temperaturen +20° und —15° in auf- und absteigender Reihenfolge ausgeführt.

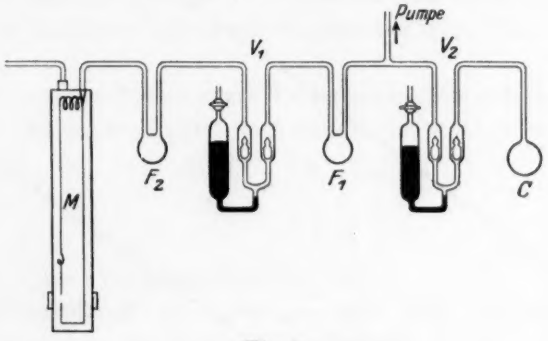


Fig. 4.

Tabelle 8.

T	*p*	*T*	*p*
258·17	2·29 mm *Hg*	272·67	6·30 mm *Hg*
258·17	2·30 „ „	281·27	10·72 „ „
258·37	2·33 „ „	281·37	10·84 „ „
258·37	2·34 „ „	286·67	14·85 „ „
272·77	6·24 „ „	286·67	14·85 „ „
272·69	6·25 „ „	293·17	21·57 „ „
		293·07	21·35 „ „

Tabelle 8 stellt die Ergebnisse dar. Unter *p* befindet sich der Druck in Millimeter Quecksilber, unter *T* die absolute Temperatur eingetragen.

Zu erwähnen ist noch, dass am Schluss der Versuche das Pentacarbonyl mit flüssiger Luft eingefroren und der Nullpunkt des Manometers bestimmt wurde, um zu kontrollieren, ob während der Versuche eine Zersetzung eingetreten war. Dies war nicht der Fall.

Fig. 5 zeigt die Dampfdruckkurve, und zwar ist lg *p* gegen $\frac{1}{T} \cdot 10^5$ aufgetragen. Aus der Gleichung von CLAUSIUS und CLAPEYRON be-

rechnet sich die mittlere molekulare Verdampfungswärme zwischen den gemessenen Temperaturen mit 9580 cal $=\Lambda$. Die Bezeichung von NERNST gibt für $\frac{\Lambda}{T_s}$ 25·4 statt 27·8.

Wie oben angedeutet, weichen die gefundenen Dampfdrucke stark von den von DEWAR und JONES gemessenen ab, die, nach der gleichen Weise aufgetragen, in dem entsprechenden Gebiete eine stark gekrümmte Kurve geben. Wie man sieht, liegen diese Dampfdrucke allgemein um 10 bis 11 mm höher als die hier festgestellten. Es ist

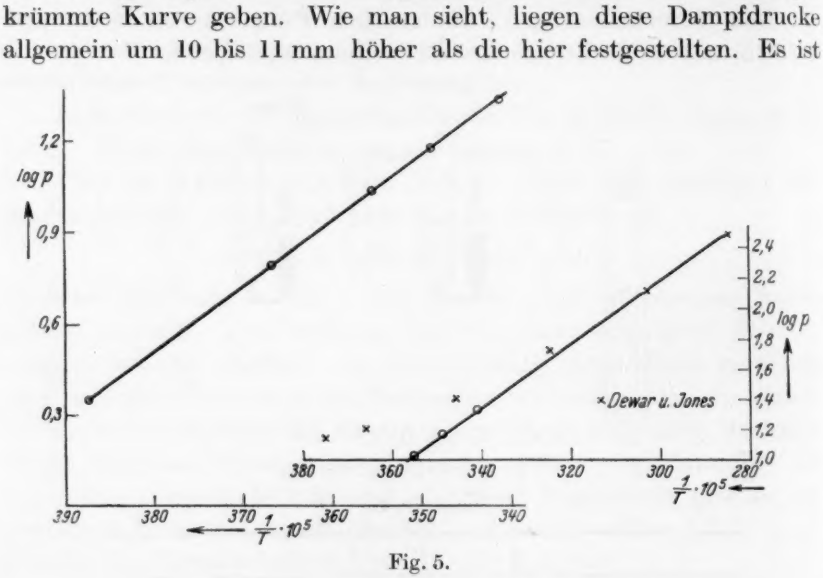


Fig. 5.

deshalb sehr wahrscheinlich, dass eine entsprechende Menge Fremdgas (Kohlenoxyd) dem dort verwendeten Carbonyl von Anfang an beigemischt gewesen ist.

Diese Vermutung wird noch durch eine Berechnung der Verdampfungswärme aus den Werten von DEWAR und JONES (siehe Fig. 5) für die höheren Temperaturen unterstützt, die einen dem hier gefundenen ähnlichen Wert von 9330 cal ergibt und dadurch ausdrückt, dass die Neigung der beiden Dampfdruckkurven in diesen Teilen, in der die Fehlerquelle geringen Einfluss hat, annähernd die gleiche ist.

Zusammenfassung.

1. Es werden die Zersetzungen des Eisenpentacarbonyls in Lösung beobachtet und gewisse Störungen durch Nebenraktion und Überlagerung der Absorptionsspektren festgestellt.

2. Aus diesem Grunde wird zur Untersuchung des gasförmigen Pentacarbonyls übergegangen und eine Methode zur Bestimmung der Quantenausbeute ausgearbeitet, bei der obige Störungen vermieden werden können.

3. Die danach gemachten Versuche zeigen eine Quantenausbeute von zwei Molekülen pro ein Quant Licht von der Wellenlänge 400 mμ, während die Reaktionsgeschwindigkeit unter den angewendeten Drucken der Konzentration direkt proportional verläuft. Die Beobachtungen sind in Übereinstimmung mit solchen, die inzwischen an flüssigem Pentacarbonyl von O. WARBURG und NEGELEIN[1]) gemacht wurden. Die Verfasser haben selbst schon auf diese Übereinstimmung hingewiesen.

4. Bei gewissen Zusätzen von Fremdgasen lässt sich eine Hemmung der Reaktionsgeschwindigkeit nachweisen. Es wird dafür die Formel:

$$\frac{d[CO]}{dt} = \frac{k_1 \cdot [J_{abs}]}{1 + \frac{k_3}{k_2} \cdot \frac{[G]}{[C]}}$$

aufgestellt. (G = Fremdgas, C = Carbonyl.)

5. Mit Sauerstoff als Zusatzgas wird eine vollständig andersgeartete Zersetzung der Reaktion festgestellt.

6. Es werden Dampfdrucke des Eisencarbonyls im Temperaturbereich von —14° bis + 20° genau gemessen und die Dampfdruckkurve aufgenommen, die mit der von DEWAR und JONES angegebenen verglichen wird.

Diese Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Prof. BODENSTEIN ausgeführt. Ihm bin ich für die Ratschläge zur Förderung der Arbeit und für sein stetiges Interesse zu grossem Dank verpflichtet.

---

[1]) O. WARBURG und NEGELEIN, Biochem. Ztschr. **204**, 4—6.

Berlin, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

Physikalische Eigenschaften und Konstitution der Mineralschmieröle.

Von

S. Kyropoulos.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 26. 7. 29.)

Übersicht.

Eine Methode zur Bestimmung der Stoffklassenzugehörigkeit organischer Verbindungen, insbesondere der Mineralschmieröle wird entwickelt. Mittelst derselben werden die pennsylvanischen Schmieröle sowie zahlreiche andere Kohlenwasserstoffe bisher unbekannter Konstitution als Isoparaffingemische identifiziert. Hieraus und aus weiteren Anwendungen der Methode ergeben sich physikochemische und technische Folgerungen, die näher ausgeführt werden.

Inhalt.

1. Einleitung und allgemeine Ergebnisse. 2. Hypothesen über die Konstitution der Paraffinbasisöle. 3. Die Paraffinbasisöle als homologe Reihe. Molekulargewichts-Brechungsindexdiagramm. 4. Schmierwert des Paraffins. 5. Die Paraffinbasisöle als Isoparaffine. 6. Weitere Anwendungen der Methode. 7. Eignungsprüfung von Ölen durch Vakuumdestillation. 8. Gemisch- und Schmierölnatur der Mineralöle. 9. Umwandlung von Paraffin in Isoparaffine. 10. Isoparaffine und Ursprung des Petroleums. 11. Zusammenfassung.

1. Einleitung und allgemeine Ergebnisse.

Unter den Eigenschaften, die sich als unmittelbar bedeutungsvoll für den Schmierungsvorgang erweisen, steht an erster Stelle die Viskosität des Schmiermittels. Sie gilt als Ausdruck für die Tragfähigkeit und Betriebssicherheit der Schmierschicht, an die um so höhere Anforderungen gestellt werden, je weiter die Lager nach höheren Belastungen, die Dampfmaschinen und Explosionsmotoren nach höheren Arbeitstemperaturen hin ausgebildet werden.

In dem Masse, wie sich die Petroleumindustrie entwickelte und immer neue Mineralschmieröle der technischen Verwendung zuführte, belebte sich auch das Interesse an der Erforschung der Konstitution der Petroleumprodukte. Dieses Interesse richtete sich zunächst wesentlich auf die rein chemischen Fragen der Zusammensetzung, wandte sich hierauf dem geologischen Ursprung des Petroleums zu und konzentrierte sich allmählich in steigendem Masse auf den Zusammenhang zwischen den physikalisch-chemischen Eigenschaften

der Petroleumprodukte und ihrer Trennung bzw. Raffination einerseits, ihren Verwendungsmöglichkeiten andererseits. In der Kenntnis der leichter zu isolierenden Kohlenwasserstoffe, etwa bis ins Gebiet der leichteren Kohlenwasserstoffe des Leuchtpetroleums, ist man hierbei ziemlich weit fortgeschritten. Dasselbe gilt vom Entwicklungsstande der Raffinationsmethoden, die so weit ausgebildet sind, dass mit ihrer Hilfe verschiedene Kohlenwasserstoffklassen in der Technik im grössten Massstabe gereinigt und voneinander getrennt werden.

Mit wachsender Molekülgrösse wachsen indessen die Trennungsschwierigkeiten der Kohlenwasserstoffe innerhalb einer Klasse ganz ausserordentlich. Bereits bei Verbindungen mit etwa 15 *C*-Atomen lassen sich wohl noch verschiedene Kohlenwasserstoffklassen mit Sicherheit unterscheiden, nicht aber bestimmte Angaben über ihre Konstitution machen. Am grössten sind diese Schwierigkeiten bei den Schmierölen, und solange deren chemische Beständigkeit und Viskosität schlechthin im Vordergrunde des Interesses standen, begnügte man sich, wesentlich mit chemischen Methoden vorgehend, mehr mit einer möglichst genauen Untersuchung der leichter zu isolierenden und mit einer auf chemisches Verhalten gegründeten ungefähren Klassifikation der schwer oder gar nicht zu isolierenden Kohlenwasserstoffe. Die Unbestimmtheit ihrer Konstitution findet ihren krassesten Ausdruck in der Bezeichnung „Schmierölkohlenwasserstoffe", die neuerdings einer etwas präziseren Ausdrucksweise weicht, nach der man vor allem Naphthen- oder Asphaltbasis- und Paraffinbasisöle unterscheidet. Eine dritte, technisch viel verbreitete Gruppe bilden die Gemische beider, die sogenannten Öle „gemischter Basis". Typische Vertreter dieser Ölklassen sind: Texaco- (Naphthen), Valvoline- bzw. Veedol- (Paraffin) und die Mehrzahl der Mobilöle (Gemisch). Im Gegensatz zu den Schmierölkohlenwasserstoffen sind die Paraffine des technischen festen Paraffins weitgehend untersucht und besonders durch die vergleichenden Untersuchungen Krafft's an synthetischen Paraffinen als gerade Ketten C_nH_{2n+2} erwiesen worden.

Die Berücksichtigung molekularphysikalischer Einflüsse auf den Schmierungsvorgang, insbesondere der dynamischen Viskosität, wie sie sich aus dem verschiedenen Orientierungsvermögen der Moleküle ergibt, sowie die Vorstellungen über den Zusammenhang zwischen Molekülbau und Viskosität, lenken erneut die Aufmerksamkeit auf die molekulare Konstitution der Schmieröle.

Hierbei sind zwei Erscheinungsgruppen zu unterscheiden, denen dieselbe Ursache zugrunde liegt, nämlich Reibungsverminderung durch Orientierung. Die eine Erscheinungsgruppe, vorwiegend von W. B. HARDY[1]) und Mitarbeitern untersucht, betrifft die Reibungserscheinungen bei der sogenannten „Grenzschmierung". Sie ist charakterisiert durch starkes Sinken der Reibung bei geringer Schubgeschwindigkeit, wenn eine Ölschichtdicke zwischen zwei Flächen nach molekularen Dimensionen konvergiert und anschaulich vergleichbar etwa der Gegeneinanderbewegung zweier Felle in der Strichrichtung. Den Reibungsmessungen von HARDY u. a. auf diesem Gebiete stehen zur Seite die Orientierungsbeobachtungen von VORLÄNDER und SELKE[2]).

Die zweite Erscheinungsgruppe umfasst die Reibungsmessungen von BIEL[3]) und die Schmierspaltmessungen von WOLFF[4]) sowie ihre Deutung durch die Strömungsorientierung und den dynamischen Charakter der Viskosität unter den vorliegenden Bedingungen seitens des Verfassers[5]). Diesen Untersuchungen stehen zur Seite besonders die Untersuchungen über Orientierung von VORLÄNDER und WALTER[6]), FREUNDLICH, STAPELFELDT und ZOCHER[7]) und RAMAN und KRISHNAN[8]).

Die rationelle Ausdehnung dieser Untersuchungen von Reibung, Schmierspalt und Orientierung auf technische Öle bedeutet sowohl einen Fortschritt in bezug auf die Vorausbestimmung der Schmierungseignung der Öle als auch der Erweiterung der molekularphysikalischen Kenntnis der Flüssigkeiten. Sie hat zur Voraussetzung eine etwas genauere Kenntnis, wenigstens der klassenweisen Zugehörigkeit der jeweiligen Versuchsschmieröle.

Im folgenden werden die Gesichtspunkte entwickelt, die zu einem Verfahren führten, ohne chemischen Eingriff, einfach durch Bestimmung von Brechungsindex und Molekulargewicht, Schmieröle nach ihrer Stellung im Molekulargewichts-Brechungsindex-Diagramm

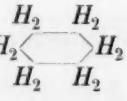
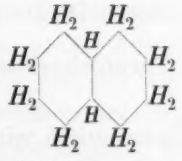
---

[1]) HARDY und BIRCUMSHAW, Proc. Royal Soc., London A **108**, 1. 1925. [2]) VORLÄNDER und SELKE, Z. Physikal. Chem. **129**, 435 und Z. Kristallogr. **60**, 358. 1924. [3]) BIEL, Z. d. Ver. dtsch. Ing. **64**, 449 u. 483. 1920. [4]) WOLFF, Über die Schmierschicht in Gleitlagern und ihre Messung durch Interferenz. Forschungsarb. a. d. Geb. d. Ingenieurwesens. VDI-Verlag. Berlin 1928. [5]) KYROPOULOS, I. Physikal. Ztschr. **29**, 942. 1928. II. Z. techn. Physik **10**, 2. 1929. III. Z. techn. Physik **10**, 46. 1929. [6]) VORLÄNDER und WALTER, Z. physikal. Chem. **118**, 1. 1925. [7]) FREUNDLICH, STAPELFELDT und ZOCHER, Z. physikal. Chem. **114**, 161. 1925. [8]) RAMAN und KRISHNAN, Philos. Mag. (7) **5**, 769. 1928.

zu klassifizieren. Auf diese Weise konnte die Konstitution der Paraffinbasisöle aufgeklärt und nachgewiesen werden, dass sie Gemische der Isoparaffine sind.

Die Untersuchungen führten gleichzeitig zur wesentlich genaueren Kennzeichnung der in den vorangehenden Arbeiten[1]) behandelten Öle. Im Zusammenhang damit führten sie zur theoretischen und praktischen Aufklärung einiger Fragen der Schmierungseignung von Kohlenwasserstoffen. Sie geben überdies einen Beitrag zu den Vorstellungen von der Schmiermittelnatur der Kohlenwasserstoffe überhaupt und von der Entstehung des Petroleums.

2. Hypothesen über die Konstitution der Paraffinbasisöle.

Soweit überhaupt in der Literatur bestimmte Vermutungen über die Konstitution dieser Öle oder enger aus ihnen abgeschiedener Fraktionen vorliegen, findet man zwei extreme Auffassungen vertreten. Nach der einen, wohl auf die Untersuchungen von MABERY und Mitarbeiter[2]) zurückgehenden, bestehen die Paraffinbasisöle aus cyklischen Kohlenwasserstoffen, deren Wasserstoffgehalt mit zunehmender Viskosität und Dichte sowie steigendem Siedepunkt abnimmt, so dass sich in einer Serie Fraktionen, wie sie z. B. die Valvolineöle darstellen, Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}, C_nH_{2n}, C_nH_{2n-2}, C_nH_{2n-4} usw. vorfinden würden. Hierbei wächst zwar die Reaktionsfähigkeit mit Fortschreiten in dieser Reihe, jedoch nicht in dem Masse, dass man diese Kohlenwasserstoffe mit den ungesättigten, Doppelbindungen enthaltenden Olefinen identifizieren könnte. In entscheidenden Reaktionen verschieden von den etwa vom Hexahydrobenzol  oder Dekahydronaphthalin  abgeleiteten cyklischen Naphthenen, nehmen diese Kohlenwasserstoffe hinsichtlich ihrer Reaktionsfähigkeit etwa eine Mittelstellung ein zwischen Naphthenen und Paraffinen. Bezeichnend ist, bei sorgfältiger Durchsicht der ausgezeichneten Arbeiten MABERYS, dass keiner der angeblich wasserstoffärmeren Kohlenwasserstoffe all

[1]) Vgl. Anmerkung 5, S. 24. [2]) MABERY, I. Amer. Chem. Journ. **28**, 165. 1902. II. Proc. Amer. Philos. Soc. **42**, 36. 1903. III. Proc. Amer. Acad. Arts Sciences **40**, 323. 1904. IV. MABERY und MATHEWS, J. Amer. Chem. Soc. **30**, 992. 1908.

dieser Serien in kristallisiertem Zustande, sondern stets als Öl „isoliert" wurde. Wo immer Kohlenwasserstoffe umkristallisiert wurden, erwiesen sie sich als Paraffine. Die Befreiung der Öle vom Paraffin erfolgte willkürlich in der Weise, dass alles Paraffin, welches beim Abkühlen auf —10° auskristallisierte, ausgeschieden wurde. MABERY betont selbst die Unzuverlässigkeit der Ergebnisse der Elementaranalyse bei diesen Produkten und trifft seine Entscheidung, dass nicht gesättigte Paraffinkohlenwasserstoffe, sondern gesättigte cyklische, nichtnaphthenische Kohlenwasserstoffe unbekannter Konstitution vorliegen, aus den gemessenen Dichten.

Der Auffassung MABERYS steht gegenüber eine andere, die der Paraffinbasisöle als Gemische von Paraffinkohlenwasserstoffen C_nH_{2n+2}. Diese Auffassung, speziell auf die Serie der Valvolineöle angewandt, wurde unseren früheren Betrachtungen[1]) über die molekulare Deutung der Viskositätskurven zugrunde gelegt. Sie führte mit einigen Zusatzannahmen zur Erkenntnis des Auftretens von Strömungsorientierung im Betriebe der Gleitlager. Diese zweite Auffassung kann gerade infolge der Mittelstellung, die die Paraffinbasisöle zwischen Naphthenen und Paraffinen einnehmen, die Mehrzahl der Argumente der erstgenannten Auffassung auch für sich als Stütze in Anspruch nehmen. Bei ihr gibt gerade die gegenüber den Naphthenen ganz merklich niedrigere Dichte den Ausschlag, woraus hervorgeht, dass es letzten Endes ganz auf die individuelle Einschätzung dieser Argumente ankommt. Dass auch die Dichte kein Kriterium für eine eindeutige Zuordnung ist, ersieht man aus der von ALEX MÜLLER[2]) für den kristallinischen, reinen, normalen Paraffinkohlenwasserstoff $C_{29}H_{60}$ bestimmten Dichte von 0·95.

3. Paraffinbasisöle als homologe Reihe. — Molekulargewichts-Brechungsindex-Diagramm.

Bekanntlich wird nun aus den besseren Paraffinbasisölen zwecks technischer Verwendung das Paraffin durch Abkühlen und Abpressen weitgehend ausgeschieden. Als Grund hierfür wird die dadurch bewirkte Herabsetzung der Temperatur der Paraffinausscheidung, des Heterogenwerdens („Stockpunktes") angegeben, sowie der geringe Schmierwert des Paraffins. Die resultierenden Öle werden als praktisch paraffinfreie Paraffinöle charakterisiert.

---

[1]) Vgl. Anmerkung 5, S. 24 I.

[2]) ALEX MUELLER, Proc. Royal Soc., London A **120**, 437. 1928.

Das mittlere Molekulargewicht (MG.) der ausgeschiedenen Paraffine beträgt im allgemeinen etwa 350, entsprechend einem Schmelzbeginn bei etwa 53° und einem Schmelzintervall von rund 10°. Das Paraffin Hexadekan $C_{16}H_{34}$ (MG. 226) schmilzt bei 18°, Pentatriakontan $C_{35}H_{72}$ (MG. 492) bei 75°. Sieht man zunächst von den unübersehbaren Komplikationen ab, die Vielstoffsysteme von der Art der vorliegenden Öle bieten können, so ist die Frage berechtigt, ob in den technischen Ölen, wie den Valvolineölen, die keineswegs die schwersten Rückstandsöle der Destillation vorstellen, noch Kohlenwasserstoffe von höherem Molekulargewicht vorkommen.

Der Verlauf der Kapillarkonstante, Dichte und Dielektrizitätskonstante und die Viskosität innerhalb der Serie der Valvolineöle[1]) liess bereits darauf schliessen, dass in diesen enge Fraktionen einer homologen Kohlenwasserstoffreihe vorliegen. Wenn dies der Fall ist, so muss jede dieser Eigenschaften in Abhängigkeit vom Molekulargewicht für die Serie eine glatte Kurve ergeben. Auf Grund dieser Überlegung wurden die Molekulargewichte der Valvolineöle bestimmt. Als zweite Koordinate wurde der Brechungsindex gewählt, da er sich bequemer genau bestimmen lässt als die Dielektrizitätskonstante, welche in diesem Zusammenhange als solche nicht interessiert.

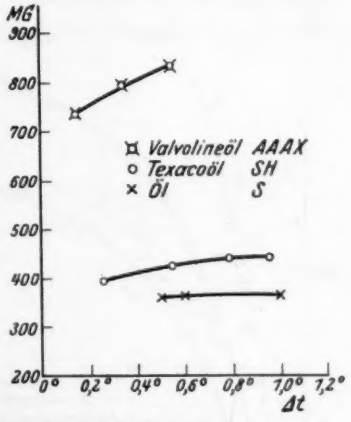


Fig. 1. Molekulargewicht und Gefrierpunktserniedrigung.

Die Brechungsindices (n_D) wurden mittels eines ABBEschen Totalreflektometers, die Molekulargewichte (MG.) aus der Gefrierpunktserniedrigung in Benzol bestimmt. Abnormitäten des Verlaufs der MG.-Werte mit der Konzentration des gelösten Stoffes, wie sie NORMANN[2]) beobachtet hat, wurden nicht gefunden. Zur Orientierung wurden die MG. einiger Öle bei verschiedenen Konzentrationen bestimmt. In Fig. 1 ist deren Verlauf mit wachsender Gefrierpunktserniedrigung, d. h. Konzentration, dargestellt. Dieser stimmt vollkommen überein mit den molekularen Vorstellungen von der Zusammensetzung der Flüssigkeiten, wie sie früher[3]) entwickelt wurden.

[1]) Vgl. Anmerkung 5, S. 24 I. u. II. [2]) NORMANN, Chem.-Ztg. 31, 211. 1907. [3]) Vgl. Anmerkung 5, S. 24 I.

Für den vorliegenden Zweck wurde die Konzentration stets so gewählt, dass die Gefrierpunktserniedrigung etwa 0·5° betrug. Die Werte sind so charakteristisch für eine homologe Reihe, dass es nahe lag, nach einer solchen auch bei einer Gruppe von Naphthenölen gleicher Herkunft zu suchen. Als solche standen eine Anzahl Texacoöle der Texas Company zur Verfügung, von denen gleichfalls Dichte, Brechungsindices, MG. und Viskosität bestimmt wurden. Die Wertepaare ergeben bei den Texacoölen keinen Anhaltspunkt für das Vorliegen einer homologen Reihe, liegen allerdings in einem sehr engen Bereich nebeneinander. Wie bereits ein schätzungsweiser Vergleich der Viskositäten dieser Naphthenöle mit denen der Valvolineöle zeigt, liegen hier die dünnsten und die zähesten Öle in einem engen MG.-Bereich von etwa 350 bis 425 beisammen, während bei den Valvolineölen derselbe Viskositätsanstieg sich über ein MG.-Intervall von 400 bis 825 erstreckt. Betrachtet man die Texaco- bzw. Valvolineöle grösster, ungefähr gleicher Viskosität bei Zimmertemperatur, Texaco Super Heavy und AAAX, so sieht man, dass dieser ungefähr gleichen Viskosität beim naphthenischen Texacoöl das MG. 425, beim paraffinischen Valvolineöl fast das doppelte, nämlich das MG. 825 entspricht. Eine noch viel grössere Viskosität bei einem MG. von nur 350 hat das aromatische Öl *S*. Vergleicht man noch die Brechungsindices dieser

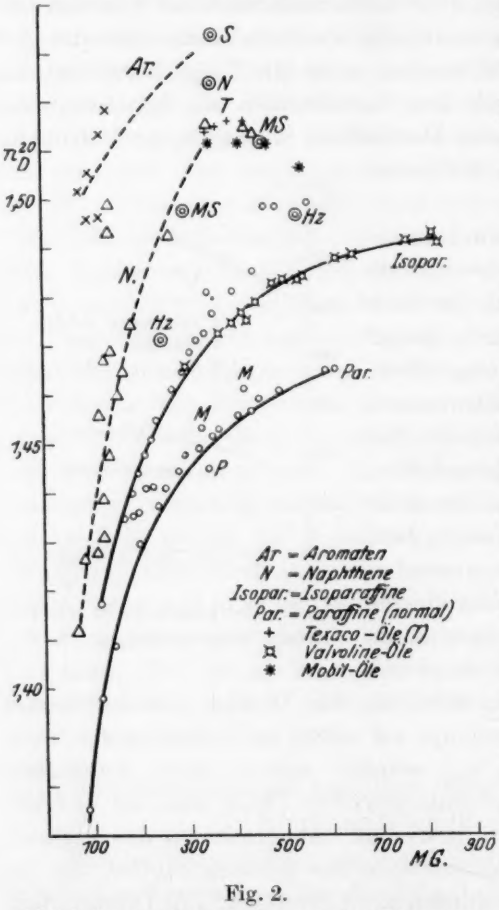


Fig. 2.
Molekulargewichts-Brechungsindex-Diagramm.

Öle miteinander, so sieht man, dass in der Messung und graphischen Zusammenstellung von Brechungsindex und MG. eine Methode vorliegt, die den Zweck der Untersuchung erfüllt und die klassenweise Identifizierung der Öle ermöglicht. In der Tabelle 1 sind die Daten einiger untersuchten Öle nebst einigen Daten aus der Literatur zusammengestellt. Fig. 2 stellt, der Übersichtlichkeit halber, eine Auswahl der wichtigsten dar. Die genauere Diskussion dieser Ergebnisse sei zunächst zurückgestellt und das Resultat festgehalten, dass die paraffinischen Valvolineöle eine homologe Reihe bilden von vollkommen regelmässigem Aufbau, deren Verlauf nach niederen Gliedern hin ein Einmünden in die Kurve der gesättigten Paraffine C_nH_{2n+2} wahrscheinlich macht.

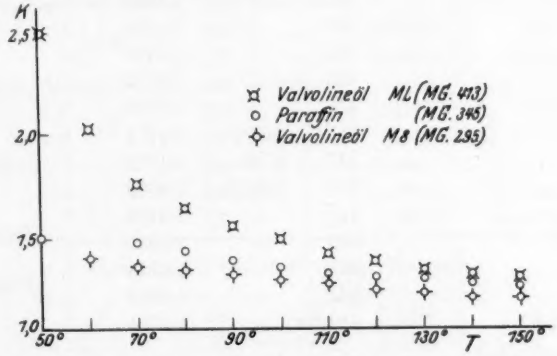


Fig. 3. Viskosität und Molekulargewicht des Paraffins.

Bei dieser Sachlage erscheint die Hypothese gerechtfertigt, dass das kristallinische Paraffin nur eine besonders enge „Fraktion" der Paraffinbasisöle darstellt. In diesem Falle müsste es sich bezüglich seiner Eigenschaften in die Serie der Valvolineöle einreihen. Dies gilt auch von seinem Brechungsindex und seiner Viskosität. Bezüglich dieser gilt nach den früheren[1]) Viskositäts- und vorliegenden MG.-Bestimmungen (Tabelle 1), dass sie regelmässig mit dem MG. zunimmt. Die Viskositätskurve eines Paraffins vom MG. 350, wie es zur Verfügung stand, sollte also zwischen den Viskositätskurven von Valvolineölen der MG. 400 bzw. 300 verlaufen. Diesbezügliche Messungen wurden sowohl mit dem Ostwald-Viskosimeter als auch mit dem früher benutzten Coulomb-Pendelviskosimeter ausgeführt. Die Ergebnisse beider Methoden decken sich. In Fig. 3 sind diejenigen

[1]) Vgl. Anmerkung 5, S. 24 I u. II.

Tabelle 1.

Daten zum Molekulargewichts-Brechungsindex-Diagramm.

(Mit * bezeichnete Stoffe sind in Fig. 2 nicht eingetragen. Die Daten beziehen sich auf 20° C; I. = Isoparaffine, N. = Naphthene.)

Kohlenwasserstoff	MG.	d	n_D		
Valvolineöle:					
AAAX	825	0·8874	1·4916	I.	
EH	760	0·8874	1·4920	I.	
Spec. Heavy	650	0·8820	1·4891	I.	
H*	603	0·8818	1·4884	I.	
XRM	612	0·8806	1·4880	I.	
AA	542	—	1·4845	I.	
MA	500	0·8725	1·4840	I.	
A	480	—	1·4829	I.	
MW*	425	—	1·4791	I.	
MN*	425	—	1·4782	I.	
Dampfturbinenöl*	419	—	1·4789	I.	
ML	413	0·862	1·4774	I.	
WLB[1]	427	0·858	1·4752	I.	
M 8	295	0·8437	1·4663	I.	
XRM 1.	443	—	1·4793	I.	Frakt.
XRM 2.	819	—	1·4935	I.	Frakt.
ML 1.	365	—	1·4728	I.	Frakt.
ML 2.	534	—	1·4840	I.	Frakt.
1 AAAX + 4 M 8*	410	—	1·4754	I.	
Vaselinöl Ph. G. VI. 1.	397	0·8857	1·4815	I.	
„ Ph. G. VI. 2.	357	—	1·4769	I.	Frakt.
„ Ph. G. VI. 3.	439	—	1·4856	I.	Frakt.
Veedol a	466	0·8944	1·4989	I.	
„ b	488	0·8944	1·4988	I.	
Harley-Davidson	554	0·9016	1·4996	I.	
Texacoöle					
Motoroil Ford*	354	0·9305	1·5131	N.	
„ Light	346	0·9304	1·5137	N.	
„ Medium	362	0·9328	1·5149	N.	
„ Heavy	382	0·9357	1·5158	N.	
„ Super Heavy	426	0·9366	1·5163	N.	
„ Super Heavy 1.*	411	—	1·5151	N.	Frakt.
„ „ „ 2.*	489	—	1·5179	N.	Frakt.
russ. Öl HM	424	0·9396	1·5165	N.	

[1]) WLB fällt unter die Kurve, besonders deutlich im MG.-d-Diagramm. Es ist anzunehmen, dass durch die Raffination das Gleichgewicht nach weniger verzweigten Anteilen verschoben ist.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Kohlenwasserstoff	MG.	d	n_D	
russ. Öl HM 1.*	425	—	1·5152	I. } Frakt.
„ „ „ 2.*	450	—	1·5176	I. } Frakt.
O	442	0·9304	1·5135	I.
Mobil Arctic	351	0·9225	1·5117	I.
N	352	0·9490	1·5240	Arom. od. Arom.-
S	360	0·9685	1·5336	Naphth.-Gemische
Mobil B	542	—	1·5068	I.-N.-Gemische
„ BB	470	0·9258	1·5114	I.-N.- „
„ A	410	0·9245	1·5118	I.-N.- „
Heissdampfzylinderöl (WOLFF)*	410	0·908	—	Isoparaffin-Paraffin-
„ 1. } Frakt.	244	—	1·4716	Gemische
„ 2. } Frakt.	530	—	1·4970	(Hauptmenge)
Mineralsommeröl (WOLLF)*	408	0·934	1·5223	N.
„ 1. } Frakt.	296	—	1·4970	N.
„ 2. } Frakt.	460	—	1·5199	N.
Paraffin Fp. 53°	345	—	1·445	
Paraffin	330	—	1·4535	I.-P.-Gemische
Ceresin	420	—	1·4613	MARCUSSON
C_nH_{2n+2} als Öle isoliert von MABERY				
$C_{13}H_{28}$	184	0·7834	1·4354	I.-P.-Gemische
$C_{14}H_{30}$	198	0·7814	1·4360	I.-P.-Gemische
$C_{15}H_{32}$	212	0·7896	1·4413	I.-P.-Gemische
$C_{16}H_{34}$	226	0·7911	1·4413	I.-P.-Gemische
C_nH_{2n}, angebl. Bruttoformel, als Öle isoliert (vgl. auch ENGLER-HÖFER I. S. 317 f.)				
$C_{12}H_{24}$	168	0·7851	1·4649	N. MABERY
$C_{12}H_{24}$	168	0·7970	1·435	I. „
$C_{13}H_{26}$	182	0·8055	1·4400	I. „
$C_{13}H_{26}$*	182	0·7979	1·4440	I. „
$C_{13}H_{26}$	182	0·8134	1·4745	N. „
$C_{14}H_{28}$	196	0·8129	1·4437	I. „
$C_{14}H_{28}$*	196	0·8099	1·449	I. „
$C_{14}H_{28}$*	196	0·8154	1·4423	I. „
$C_{15}H_{30}$	210	0·8204	1·4480	I. „
$C_{15}H_{30}$*	210	0·8192	1·452	I. „
$C_{16}H_{32}$	224	0·8254	1·4510	I. „
$C_{17}H_{34}$	238	0·8335	1·4545	I. „
$C_{23}H_{46}$	322	0·8569	1·4714	I. „
$C_{24}H_{48}$	336	0·8598	1·4726	I. „
$C_{26}H_{52}$	364	0·8580	1·4725	I. „

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Kohlenwasserstoff	MG.	d	n_D	
C_nH_{2n-2}, angebl. Bruttoformel, als Öle isoliert (ENGLER-HÖFER I. S. 340 f.)				
C_8H_{14}	110	0·7771	1·4281	N. JENNINGS
C_9H_{16}	124	0·8016	1·4387	N. „
$C_{10}H_{18}$	138	0·8158	1·4481	N. „
$C_{11}H_{20}$	152	0·8378	1·4603	N. „
$C_{12}H_{22}$*	166	0·8563	1·4683	N. „
$C_{12}H_{22}$*	166	0·8523	1·4661	N. „
$C_{19}H_{36}$	264	0·8771	1·4614	I. „
$C_{19}H_{36}$	264	0·9020	1·4928	N. „
$C_{21}H_{40}$	292	0·8546	1·465	I. „
$C_{22}H_{42}$	306	0·8614	1·469	I. „
$C_{24}H_{46}$*	334	0·8639	1·4715	I. „
$C_{27}H_{52}$*	376	0·8688	1·4722	I. „
$C_{28}H_{54}$*	390	0·8694	1·480	I. „
C_nH_{2n-4}, angebl. Bruttoformel, als Öle isoliert				
$C_{23}H_{42}$*	318	0·8842	1·4797	I.
$C_{24}H_{44}$*	332	0·8864	1·4802	I.
$C_{25}H_{46}$	346	0·8912	1·4810	I.
$C_{25}H_{46}$	346	0·9410	1·5152	N.
C_nH_{2n-8}, angebl. Bruttoformel, als Öl isoliert				
$C_{27}H_{46}$	370	0·9451	1·5146	N.

n-Paraffine (BUCHLER und GRAVES)

Stoff	MG.	n_D
$C_{18}H_{38}$	254	1·4410
$C_{21}H_{44}$	296	1·4468
$C_{23}H_{48}$	324	1·4494
$C_{25}H_{52}$	352	1·4521
$C_{26}H_{54}$	366	1·4534
$C_{29}H_{60}$	408	1·4562
$C_{31}H_{64}$	436	1·4574
$C_{32}H_{66}$	450	1·4595
$C_{35}H_{72}$	492	1·4610
$C_{42}H_{86}$	590	1·4652
$C_{43}H_{88}$	604	1·4655

Reine Paraffinkohlenwasserstoffe:

Stoff	MG.	n_D	
n-Pentan*	72	1·3565	
n-Hexan	86	1·3754	
n-Oktan	114	1·3980	
n-Dekan	142	1·4088	
Tetradekan	198	1·4295	
Heptadekan	240	1·4370	(He-L.)
3-Äthyl-Oktodekan	282	1·4446	„
Iso-Oktan (2,2,3-Trimethylpentan)	114	1·4177	

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Naphthene. (ENGLER-HÖFER I. S. 113 u. 298 ff., LANDOLT-BÖRNSTEIN)

Stoff	MG.	n_D	
Cyklopentan	70	1·4118	(He-Le.)
Cyklohexan	84	1·4266	
Cyklooktan	112	1·4561	
Cyklononan	126	1·4312	
Bicyklononan (C_9H_{16}) = C_nH_{2n-2}	124	1·4678	
β-Tricyklodekan ($C_{10}H_{16}$) = C_nH_{2n-4}	136	1·4931	
Dekahydronaphtalin ($C_{10}H_{18}$) = C_nH_{2n-2} (trans.)	138	1·4699	(18·2°)
Methyl-Cyklopentan*	84	1·4097	
Methyl-Cyklohexan*	98	1·4239	
Isomethyl-Cyklohexan*	98	1·4164	
1,1-Dimethyl-Cyklopentan*	98	1·4131	
1,2-Dimethyl-Cyklopentan*	98	1·4126—1·4154	
1,1-Dimethyl-Cyklohexan*	112	1·4230	
1,3-Dimethyl-Cyklohexan*	112	1·4234	
1,4-Dimethyl-Cyklohexan*	112	1·4244	
1,3,5-Trimethyl-Cyklohexan*	126	1·4270	
1,1,3-Trimethyl-Cyklohexan*	126	1·4324	
1-Methyl-3-Äthyl-Cyklopentan*	112	1·4198	
1-Methyl-3-Äthyl-Cyklohexan*	126	1·4341	
Äthyl-Cyklohexan*	112	1·4325	
1,3-Diäthyl-Cyklohexan*	140	1·4388	
Isobutyl-Cyklohexan*	140	1·4455	
Aromaten:			
Benzol	78	1·50165	
Methylbenzol (Toluol)	92	1·4962	
m-Dimethylbenzol (*m*-Xylol)	106	1·4965	
p-Xylol	106*	1·4980	
o-Xylol	106	1·5058	
1,3,5-Trimethylbenzol (Mesitylen)	120	1·4968	
1,2,4-Trimethylbenzol (Pseudocumol)	120*	1·5052	
1,2,3-Trimethylbenzol (Hemimellithol)	120	1·5133	
n-Propylbenzol	120*	1·4923	
i-Propylbenzol	120*	1·4932	
p-Methyl-Propylbenzol (*p*-Cymol)	134*	1·4902	
i-Butylbenzol	134	1·4935	
Prehnitol (4-Methylbenzol)	134	1·5187	

der Pendelmethode dargestellt und zwar die Viskositätskurven der Valvolineöle *ML* (MG. 413), *M* 8 (MG. 295) und des Paraffins vom „Fp." 53° und MG. 345. Die drei Viskositätskurven liegen wie solche

entsprechender Homologen zueinander[1]). Die Paraffinkurve zeigt völlig den erwarteten Verlauf und überdies in charakteristischer Weise den Verlauf der Viskositätskurve einer engen Fraktion: sie verläuft besonders flach. Die Viskosität ist relativ gering bei niedrigen Temperaturen und verhältnismässig gross bei hohen, indem sie sich dort der Viskosität des höhermolekularen Öles nähert.

4. Schmierwert des Paraffins.

Die Frage nach den „Hauptträgern der Zähigkeit" in Schmierölen hat die chemische Ölforschung naturgemäss vielfach beschäftigt[2]). Indem man in erster Näherung Viskosität mit Schmierwert identifizierte, sprach man besonders den Paraffinen jedweden Schmierwert ab. Dieses Urteil gründet sich auf eine der vorerwähnten Arbeiten von MABERY und MATHEWS[3]), in der unter anderem Viskositätsmessungen an pennsylvanischen Kohlenwasserstoffölen mit und ohne Zusatz von kristallinischem Paraffin gleichen Siedepunktes mitgeteilt werden. Diese Autoren fanden hierbei Erniedrigung der Viskosität bei Paraffinzusatz. Im Zusammenhang mit Viskositätsmessungen des Paraffins hat sich so allmählich die These von der schmiertechnischen Wertlosigkeit des Paraffins auf Grund geringer Viskosität herausgebildet. Auf diese Arbeit von MABERY und MATHEWS wird später noch in ganz anderem Zusammenhang zurückgekommen werden.

Es liegt im Wesen des Zusammenhanges zwischen Konstitution und physikalischen Eigenschaften und geht auch aus den mitgeteilten Versuchen, besonders dem Zusammenhang zwischen Viskosität und MG. hervor, dass Viskositäts- und darauf gegründete Schmierwertsbetrachtungen nur Sinn haben unter Berücksichtigung der Stellung der betreffenden Stoffe innerhalb ihrer homologen Reihe. Beachtet man dies, so sind die Schlüsse auf den Schmierwert des Paraffins aus seiner Viskosität entweder trivial oder überhaupt unzulässig.

Bezogen auf gleiches MG., also unter Berücksichtigung ihrer Stellung in der homologen Reihe bzw. Klasse, finden sich unter den hier behandelten und technisch gebräuchlichen Schmierölkohlenwasserstoffen diejenigen mit der grössten quasistatisch gemessenen Viskosität unter den Aromaten (Öl *S*). Diesen folgen die Naphthene

[1]) Vgl. Anmerkung 5, II. S. 24, Tabelle 1, Nr. 1—7. [2]) GURWITSCH, Wissensch. Grundl. d. Erdölverarb. Berlin 1924, S. 121f. [3]) MABERY und MATHEWS, vgl. Anmerkung 2, S. 25) IV.

(Texaco *SH*) und diesen die in Rede stehenden paraffinischen Kohlenwasserstoffe. Paraffin der üblichen Beschaffenheit, also etwa vom MG. 350, kann natürlich unmöglich die Viskosität irgendeines Öles von höherem MG. erhöhen, zunächst einmal gewiss nicht die eines Öles der eigenen Klasse, eines höheren Homologen. Dies erklärt ohne weiteres die Zweckmässigkeit des Ausfrierens des Paraffins bei hochwertigen Paraffinbasisölen. Wird die Ausscheidungstemperatur zur Verbilligung des Produktes zu hoch gewählt, so enthält dieses bereits bei relativ hohen Temperaturen kristallinisches Paraffin wegen dessen niedrigerer Dichte suspendiert und solange dies der Fall ist, erweist sich die Viskosität naturgemäss höher („Scheinviskosität"). Viskositätsmessungen an *M* 8 (MG. 295) mit Zusatz von 4% Paraffin (MG. 345) mittelst des OSTWALD-Viskosimeters ergaben als selbstverständliches Resultat eine gegenüber reinem *M* 8 erhöhte Viskosität im ganzen Temperaturgebiet. Weshalb die normalen Paraffine gleichwohl geringeren Schmierwert besitzen, wird sich weiter unten ergeben.

Die Zugehörigkeit des kristallinischen Paraffins und der Paraffinbasisöle, hier der Valvolineöle, zu einer homologen Reihe im engsten Sinne, wäre erwiesen, wenn sich das Paraffin (MG. 345) nach Brechungsindex und MG. der Kurve der Valvolineöle einordnete. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass sämtliche Punkte der Valvolineöle, da sie Gemischen und nicht einheitlichen Stoffen zugeordnet sind, grundsätzlich auf Sehnen der idealen Kurve, also tiefer liegen müssen als diese. Um eine Vorstellung von der Grösse dieser Abweichung zu erhalten, wurden einige Valvolineöle durch Vakuumdestillation in zwei verschieden hoch siedende Fraktionen getrennt und MG. und Brechungsindex (n) bestimmt. Die Daten sind in Tabelle 1, einige Punkte solcher Fraktionen, nämlich die der Valvolineöle *MA* und *XRM*, ferner des Vaselinöles (Ph. G. VI.) in Fig. 2 eingetragen. Die Abweichungen erwiesen sich als nicht so erheblich, dass sie die Deutung beeinflussten.

Die Messung des Brechungsindex des Paraffins geschah bei dessen Schmelztemperatur, seine Umrechnung auf die Untersuchungstemperatur der Öle, also für das auf 20° unterkühlte, flüssige Paraffin erfolgte aus Messungsdaten von BUCHLER und GRAVES sowie DIGGS und BUCHLER[1]), die mir in diesem Stadium der Untersuchung zu-

[1]) BUCHLER und GRAVES, Ind. and Engin. Chem. **19**, 718. 1927. DIGGS und BUCHLER, loc. cit. S. 125.

gänglich wurden. Diese Autoren haben auf Grund gleichartiger Überlegungen durch Bestimmung von Brechungsindex und MG. an verschiedenen sorgfältig gereinigten Paraffinen deren Zugehörigkeit zu einer homologen Reihe und durch Vergleich mit den synthetischen Kohlenwasserstoffen von KRAFFT[1]) ihre Identität mit normalen Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n+2} von gerader Kette nachgewiesen. Aus Messungen der Autoren bei 60° und 84° ergibt sich der Temperaturkoeffizient des Brechungsindex, mit dem alle Werte auf 20° umgerechnet wurden. Einige Werte sind in Tabelle 1 angegeben und in Fig. 2 eingetragen. Sie ergeben die beim normalen Pentan beginnende „Paraffin"kurve. Der Punkt für das untersuchte, technische Paraffin mit $n_D^{20} = 1{\cdot}445$ und MG. = 345 liegt noch unterhalb dieser Kurve, die allein schon genügen würde zu zeigen, dass das kristallinische Paraffin nicht identisch sein kann mit irgendeiner noch so engen Valvolinefraktion.

5. Die Paraffinbasisöle als Isoparaffine.

a) Vergleich mit den Gruppen der Naphthene und Paraffine.

Gleichwohl ist die grosse Ähnlichkeit der Valvoline- und der Paraffinkurve sowie der gleichmässig langsame Anstieg von n mit dem MG. auf beiden unverkennbar. Etwa vom Öl M 8 an setzt sich die Valvolinekurve fort in einer Anzahl von Punkten, die „gesättigten Kohlenwasserstoffen unbekannter Konstitution" von MABERY entsprechen, für deren nicht paraffinische Konstitution dieser als ausschlaggebendes Kriterium ihre grössere Dichte annimmt. Die Bewertung, die der Dichte auf Grund unserer gegenwärtigen Kenntnisse zukommt, wurde oben angedeutet. Um den gesättigten Charakter dieser Kohlenwasserstoffe bei den am Anfang von 2. genannten Formeln zu erklären, war MABERY zur Annahme cyklischer Struktur gezwungen. Aus unserer Fig. 2 ist ersichtlich, in welchem Gebiete sich die cyklischen Verbindungen in Wirklichkeit finden, und die Gruppe der Texacoöle zeigt (Tabelle 1), dass die Dichten dieser viel höher sind bei gleichem MG. In der Tat ergibt sich auch bei MABERYS Kohlenwasserstoffen und ähnlichen von JENNINGS gefundenen[2]) verschiedentlich der paradoxe Fall, dass „derselbe" Kohlenwasserstoff verschiedene Dichten und Brechungsindices hat, je nach Herkunft. Der pennsylvanische hat hierbei stets den niedrigsten Wert.

[1]) KRAFFT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**, 4779. 1907. [2]) Vgl. z. B. ENGLER-HÖFER, Erdöl. **1**, 340ff. Leipzig 1913.

Die Kurve, die den Verlauf des Brechungsindex als Funktion des MG. für die Valvolineöle und die MABERYschen Kohlenwasserstoffe repräsentiert, stimmt überein mit dem Verlauf dieser Grösse in einer gleichartig und äusserst paraffinähnlich konstituierten homologen Reihe, nicht aber in einer Gruppe von Körpern, deren Konstitution untereinander so grundverschieden ist, wie aus irgendeiner konkreten Vorstellung obiger Formeln folgt. Bei einer derartigen konstitutiven Verschiedenartigkeit ist eine einfache Kurve oder homologe Serie, wie sie offenbar in den beiden untersten Kurven vorliegt, weder zu erwarten noch in der Tat vorhanden, wie die Gebiete der Naphthene und Aromaten zeigen. Stellungsisomerie sowie molekularer Aufbau durch Seitenketten oder Ringschlüsse ergeben Kurvenscharen, wie man schon beim Eintragen der ersten und einfachsten Benzol- und Cyclopentan- bzw. -Hexanderivate ins n-MG.-Diagramm sieht.

b) Brechungsindex und Dichte der Isoparaffine.

Die einzigen existierenden gesättigten Kohlenwasserstoffe, die genau das chemische und physikalische Verhalten der Öle der Valvolinekurve zeigen müssen, sind die Isoparaffine und deren Gemische, d. h. die verzweigten Paraffine C_nH_{2n+2}. In der Tat, betrachtet man Brechungsindex und Dichte in der Reihe der isomeren Oktane nach CLARKE[1]), so findet man starke Zunahme der Dichte und des Brechungsindex mit zunehmender Verzweigung, indem diese Werte z. B. für das normale Oktan $d_{15}=0{\cdot}7068$ und $n_D^{23}=1{\cdot}3963$, für das isomere 2, 2, 3-Trimethylpentan jedoch 0·7219 und 1·4164 betragen. Trägt man diese beiden extremen n-Werte, auf 20° umgerechnet, in Fig. 2 ein, so liegt der Punkt für normales Oktan auf der Paraffinkurve, der für das extreme Isomere erwartungsgemäss ein wenig über der Valvolinekurve und deren Ergänzung durch die Kohlenwasserstoffe von MABERY, die sich auch hiernach als Isoparaffingemische erweisen.

c) Dichte und Molekülform der Isoparaffine.

Betrachtet man CLARKES Dichtemessungen an den Oktanisomeren im Zusammenhang mit ihren Strukturformeln, so ergibt sich eine beachtenswerte Regelmässigkeit. Befinden sich zwei Seitenketten an

---

[1]) CLARKE, J. Amer. Chem. Soc. **33**, 520. 1911; zit. nach ENGLER-HÖFER, Erdöl **1**, 797.

benachbarten *C*-Atomen, so ist die Dichte ceteris paribus am grössten. Offenbar sind dann auch die Bedingungen für Näherung und Wechselwirkung der Kraftfelder der *C*-Atome der Seitenketten am günstigsten; die Seitenketten stehen einander im Zeitenmittel näher und die Dichte ist grösser. Beachtet man noch, dass die resultierenden Kraftfelder im allgemeinen unsymmetrisch sein werden, die Moleküle sich wahrscheinlich unter solchen Einflüssen verbiegen können[1]), so ergibt sich eine Struktur, die eine gewisse Ähnlichkeit mit einer cyklischen hat. Offenbar ist dies der strukturelle Grund mancher chemischen Ähnlichkeit mit den Naphthenen und Polynaphthenen, eine Ähnlichkeit, die sich in dem Masse steigern muss, wie die Zahl und Länge der Seitenketten, da mit diesen auch die Anzahl der Kraftfelder wächst. Dies stimmt auch überein mit den chemischen Eigenschaften der höhermolekularen Isoparaffine.

d) Viskosität, Schmierungseigenschaften.

Qualitativ genau das Resultat, welches MABERY und MATHEWS für die Viskositätsänderungen ihrer Kohlenwasserstofföle bei Zusatz von Paraffin gleichen Siedepunktes erhielten, muss sich nun ergeben auf Grund des oben angeführten Zusammenhanges zwischen Viskosität und MG. bei Valvolineölen bzw. Paraffin. Erkennt man nämlich, dass es sich hier um Zusatz von normalem Paraffin zu Isoparaffinen handelt, so hat bei gleichem Siedepunkt ganz gewiss das Isoparaffin das grössere MG., da unter den verschiedenen Isomeren bekanntlich die normale Verbindung stets den höchsten Siedepunkt hat, gleicher Siedepunkt also hier bestimmt verschiedenes MG. bedeutet, d. h. aber: Zusatz eines niedermolekularen, eo ipso weniger viskosen, zu einem höhermolekularen, eo ipso viskoseren Paraffinkohlenwasserstoff.

Da Dichte und Brechungsindex sich bei Paraffinen, Isoparaffinen und Naphthenen stets in gleichem Sinne ändern, so wird eine scharfe Trennung dieser Gruppen auf Grund von Brechungsindexbestimmungen erschwert, wenn man, wie es in der Regel geschehen ist, auf die spezifische Refraktion zurückgreift und damit die Unterschiede dieser Klassen praktisch wieder wegdividiert. Ebenso sind Dichte und Brechungsindex für sich, wie wiederholt angedeutet und wie ein Blick auf die Kurven Fig. 2 zeigt, keine Kriterien, wenn man

[1]) K. H. MEYER, Z. angew. Chem. **41**, 935.

auf die zweite Variable, das MG., verzichtet. Stellt man dagegen die Molekularrefraktion $\frac{M}{d} \cdot \frac{n^2-1}{n^2+2}$ als Funktion des MG. dar, so muss sich für Paraffine und Isoparaffine in erster Näherung eine einzige gemeinsame Kurve, eine Gerade, ergeben. Fig. 4 stellt diese Abhängigkeit dar für die Paraffine norm.-Hexan, -Oktan und -Heptadekan, für die Paraffine von BUCHLER und GRAVES, sowie für die Paraffin-

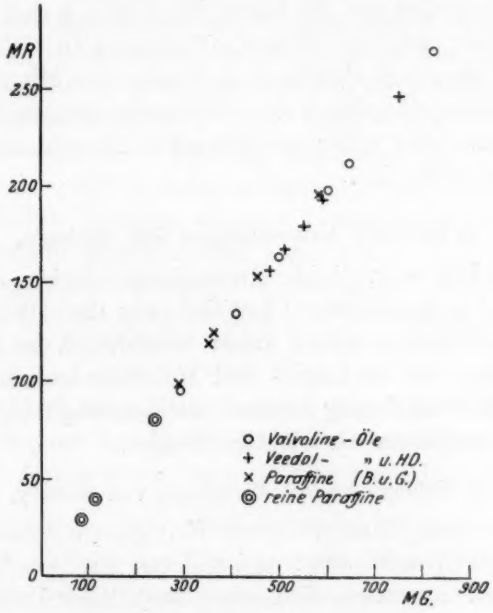


Fig. 4. Molekularrefraktion und Molekulargewicht der Paraffine und Paraffinbasisöle.

basisöle. Hiermit ist auch der direkte Beweis für die Isoparaffinnatur dieser Öle geliefert.

Aus der Isoparaffinnatur der Paraffinbasisöle wird ihr chemisches Verhalten sofort verständlich: Es ist bekannt, dass die Reaktionsfähigkeit der Paraffinkohlenwasserstoffe mit zunehmender Verzweigung zunimmt. Aus derselben Natur erklären sich aber auch ihre guten Schmierungseigenschaften, vor allem ihre Widerstandsfähigkeit gegen hohe Lagerdrucke, die ein Ausdruck ihres wahrscheinlich räumlich komplizierteren Baues ist, im Vergleich zum leicht

orientierungsfähigen, langgestreckten Bau der normalen Paraffine[1]). Anders ausgedrückt: die Isoparaffine lassen eine hohe, die normalen Paraffine hingegen eine geringe dynamische Viskosität erwarten. Dies würde ohne weiteres einen „geringen Schmierwert" des Paraffins erklären, nunmehr ohne Widerspruch zu unseren und MABERYs sinngemäss gedeuteten Viskositätsmessungen.

Eine weitere Serie naphthenfreier Paraffinbasisöle sei noch kurz berührt, die Veedole. Eine umfassende Untersuchung derselben steht bevor. Bisher wurden nur die Daten für Veedol *a* und *b* und für das offenbar hierher gehörige HARLEY-DAVIDSON-Öl (*HD*) bestimmt. Nach diesen Daten (vgl. Tabelle 1) und dem oben Mitgeteilten stellen diese Öle offenbar eine durch den Raffinationsprozess bedingte Auslese stark verzweigter unter weitgehendem Ausschluss weniger verzweigter Isoparaffine dar.

6. Weitere Anwendungen der Methode.

Im folgenden seien einige Anwendungsbeispiele des einfachen Verfahrens zur angenäherten Identifizierung der Öle gegeben. Sie geben uns sofort einen gewissen Anhalt hinsichtlich der Eigenschaften der betreffenden Öle als Lager- und Motorenschmiermittel und als Ergänzung und Präzisierung früherer Betrachtungen Aufschluss über einige schmierungstechnisch wichtige Fragen.

a) Kohlenwasserstoffgemische von Mabery.

Die zahlreichen Kohlenwasserstoffe, grösstenteils unbekannter Konstitution, die von MABERY und anderen aus verschiedenen Erdölen ausgeschieden wurden, sind schon nach ihrer Darstellungsweise unzweifelhaft Gemische, soweit sie nicht umkristallisiert wurden. Da die Angreifbarkeit mit zunehmender Verzweigung wächst, so lassen sich stets grundsätzlich Methoden finden, die stärker verzweigte Isomere (grosse Dichte) ausscheiden und weniger verzweigte (kleine Dichte) anreichern (z. B. Valvolineöl *WLB*). Bei den Veedolen lag der umgekehrte Fall vor; wahrscheinlich erreicht durch geeignete Adsorptionsmittel. Genau diesen Weg schlug MABERY bei seiner Kohlenwasserstoffreinigung ein[2]) bei der mit einer solchen Isomerenanreicherung zu rechnen ist. Diese Untersuchung beginnt mit den

[1]) ALEX MUELLER, Proc. Royal Soc., London A 114, 542. 1927. [2]) Vgl. z. B. MABERY, Amer. Chem. Journ. 28, 165. 1902 und GURWITSCH, Wissensch. Grundl. d. Erdölverarb., S. 270, Anmerkung. Berlin 1924.

Kohlenwasserstoffen $C_{13}H_{28}$, $C_{14}H_{30}$, $C_{15}H_{32}$ und $C_{16}H_{34}$, von denen bereits der erste 802 Isomere bildet. Diese Stoffe wurden nur als Öle gewonnen und unter der irrigen Annahme, dass Einengung des Siedeintervalles zur Isolierung eines Isomeren führe — hier des normalen. Von MABERYS Kohlenwasserstoffen sind in Fig. 2 und Tabelle 1 die auf der Verlängerung der Valvolinekurve liegenden und die vier oben genannten aufgeführt. Letztere können etwas unterhalb der Isoparaffinkurve liegen, wenn ein Teil der stärker verzweigten Isomeren etwa durch das Reinigungsverfahren daraus entfernt ist. Dass es sich hier um Isomerengemische handelt, wie übrigens auch GURWITSCH[1]) erkannt hat, zeigt unmittelbar ein Vergleich mit der MG.-*n*-Kurve der normalen Paraffine. Die Punkte der Gemische liegen wesentlich höher und das wechselnde Inkrement von *n* mit MG. zeigt, dass nicht Glieder einer homologen Reihe von natürlichen Gemischen oder reinen Stoffen vorliegen, sondern künstliche Gemische, in denen weniger verzweigte Komponenten angereichert sind. Eine Anzahl der wirklich cyclischen Gemische von MABERY und JENNINGS sind in der Tabelle 1 und in Fig. 2 unter den Naphthenen zu finden.

b) Vaselinöl *Ph. G. VI.*

Originalöl und zwei Fraktionen in Fig. 2 mit Ph. 1, 2 und 3 bezeichnet. Die Lage der Punkte zeigt, dass es sich um ein praktisch naphthenfreies Gemisch von Isoparaffinen handelt.

c) Öle *S, N* und *O.*

Diese Öle sind in der Untersuchung über die physikalischen Grundlagen des Schmierungsvorganges besonders in Verbindung mit der „Öligkeit" beschrieben worden. Der beim Erhitzen der Öle *S* und *N* auftretende Naphthalingeruch liess bereits auf Gehalt an Aromaten und kalifornischen Ursprung schliessen. Die Lage der Punkte *S* und *N* im Felde der Fig. 2 bestätigt deren frühere Zuordnung. Ihre leichte Oxydierbarkeit durch alkalische Kaliumpermanganatlösung wurde erwähnt. Das Öl *O*, welches *S* und *N* wesentlich näher steht als den Isoparaffinen, erweist sich nach Dichte, Brechungsindex und MG. wesentlich als Naphthenöl. Das gleiche gilt vom Öl *HM*, russischen Ursprungs. Alle Öle dieses Gebietes, dem auch Mobil Arctic zugehört, sind praktisch paraffinfrei und scheiden auch bei starker Abkühlung im Gegensatz zu den Isoparaffingemischen keine

[1]) Vgl. GURWITSCH, Wissensch. Grundl. d. Erdölverarb., S. 12, Berlin 1924.

Kristalle aus. Dies hat jedoch noch nicht unbedingt geringere Viskosität (grösseres Fliessvermögen) in diesem Gebiete zur Folge gegenüber entsprechenden Isoparaffinölen. Öl *S* z. B. ist bei 15° vollkommen klar und gleichwohl bedeutend viskoser als das bei dieser Temperatur bereits trübe Isoparaffinöl *AAAX*.

d) Schmieröle von Wolff. — Dynamische Deutung der Schmierungseigenschaften des Paraffins.

Die von WOLFF[1]) zu seinen Schmierspaltmessungen verwendeten Öle: Heissdampfzylinder- und Mineralsommeröl der Reichsbahn, beides schwarze, undurchsichtige Rückstandsöle, mussten zur Messung des Brechungsindex zuvor von den undurchsichtigen Beimengungen im Vakuum bis auf etwa 10% Rückstand abdestilliert werden. Von jedem wurden zwei getrennte Fraktionen aufgefangen. Tabelle 1 und Fig. 2 zeigen die Daten (◎ *MS* und *Hz*). Das Mineralsommeröl, welches nach WOLFF trotz geringster quasistatischer Viskosität die grössten Schmierspalte, also die dicksten Schmierfilme liefert, gehört eindeutig der Naphthengruppe an, übereinstimmend mit den praktisch bekannten vorzüglichen Schmierungseigenschaften der Texasöle (*T*).

Das zäheste WOLFFsche Öl, das Heissdampfzylinderöl, ergibt eine grössere, niedriger siedende Fraktion von so hohem Paraffingehalt, dass sie bei Zimmertemperatur salbenartig fest ist und erst oberhalb 30° vollkommen flüssig wird. Wie sich beim Wiedervereinigen von Destillat und Rückstand zeigt, wird die gesamte Paraffinmenge von letzterem flüssig gehalten. Mangels Versuchsdaten mit reinen Isoparaffinen ist zunächst anzunehmen, dass der hohe Paraffingehalt infolge der starken Orientierbarkeit des normalen Paraffins den engen Schmierspalt bewirkt.

Ein Fall, der wohl als experimentelle Veranschaulichung der schmierungstechnischen Mängel des Paraffins — erst recht für reines Paraffin geltend — zu deuten ist, gleichzeitig aber den Weg weist zur Erzielung von Voltoleigenschaften bei Isoparaffinen einfach durch Regelung des Paraffingehalts.

Umgekehrt sieht man an diesem Beispiel, dass man bei solchen Ölen auch Aussicht hat, durch Zusatz orientierungsstörender Stoffe die Paraffinwirkung auszugleichen.

e) Ceresin und Paraffin.

Die Frage des Unterschiedes zwischen diesen Erdölprodukten ist verschiedentlich untersucht worden. Nach MARCUSSON (Chem.-Ztg. **39**, 613. 1915) enthielt ein Ceresin (MG. 420) seiner chemischen Reaktionsfähigkeit nach hauptsächlich Isoparaffine, ein damit verglichenes Paraffin (MG. 330) normale Paraffine. Die wie die

[1] Vgl. Anmerkung 4, S. 24.

Daten von BUCHLER und GRAVES umgerechneten Werte sind in Fig. 2 eingetragen ($\odot$ *M*). Die Lage der Punkte und der Reaktionsbefund lassen darauf schliessen, dass beides Isoparaffingemische sind, die sich allerdings infolge des grossen Unterschiedes der MG. sehr stark in Zahl und Verzweigungsgrad der Isomeren unterscheiden müssen, was die grosse Reaktionsverschiedenheit verständlich macht.

f) Isoparaffin-Naphthengemische.

Diese Gemische bilden einen grossen Teil der technischen Öle und ihre grundsätzliche Verwerfung würde zurzeit jeder physikochemischen Begründung entbehren. Bezüglich der Beimischung von Naphthenen zu Isoparaffinen lässt sich sagen, dass hier die Möglichkeit vorliegt, den Stockpunkt des Isoparaffinöls zu erniedrigen, ohne seine Viskosität herabzusetzen. Ein enge Schmierspalte lieferndes, etwa stark paraffinhaltiges Isoparaffinöl, wird durch Hinzufügen von Naphthenen in Richtung weiterer Schmierspalte und soweit Verbrennung in Frage kommt, vollständigerer Verbrennung beeinflusst. D. h., Paraffingehalt ist die Hauptursache von Verbrennungsrückständen im Explosionsmotor und auch deshalb minimal zu halten. Bezüglich der umgekehrten Frage, der Modifikation der Naphtheneigenschaften durch Isoparaffinzusatz, lässt sich mangels Schmierspaltmessungen mit reinen Isoparaffinen nichts bestimmtes aussagen.

Die Identifizierung der Gemische ist selbstverständlich unter Umständen weniger einfach als im Falle der reinen Komponenten. Ein Verfahren zur genauen Bestimmung des Naphthengehaltes ist die sogenannte Anilinprobe. Diese beruht auf der Herabsetzung der Temperatur des kritischen Trübungspunktes von Anilin-Isoparaffingemischen durch Naphthene. Die Methode ist in neuester Zeit durch J. G. FORD[1]) vervollkommnet worden. Im allgemeinen sind die Gemische mit einigermassen beträchtlicherem Naphthengehalt im Diagramm der Fig. 2 daran zu erkennen, dass sie bei gleichem MG. grössere Brechungsindices und Dichten haben als die Isoparaffine, deren maximale Dichten die der Veedole und des HD-Öles nicht wesentlich überschreiten dürften. Im Aussehen gleichen die Gemische eher den Isoparaffinen, deren starke sattgrüne Fluorescenz sich durchsetzt, stets deutlich abgestumpft durch die schwächere, ausgesprochen blaue Fluorescenz der Naphthene.

7. Eignungsprüfung von Ölen durch Vacuumdestillation.

Es erhebt sich noch die Frage nach der Eindeutigkeit der Identifizierung eines Öls im MG.-*n*-Diagramm. Hinsichtlich der Klassenzugehörigkeit ist die Zuordnung eindeutig, nicht aber in bezug auf die Zusammensetzung aus einzelnen Gliedern dieser Klassen, da es sich nicht um reine Stoffe, sondern um Gemische handelt. Bei den Isoparaffinen leuchtet dies ohne weiteres ein. So stellen z. B. verschiedene Gemische das MG. $\sim$ 400 dar bei sehr ähnlichem Brechungsindex und merklich verschiedenen Viskositätskurven. Erwähnt seien nur *ML* (MG. 413) und 1 Mol $AAAX + 4$ Mol *M*8 (MG. 410). Unter den Naphthenen stellen das russische Öl *HM* und das Texacoöl *SH* ein Paar mit fast identischen Daten dar. Wegen der prinzipiell bereits bekannten Wichtigkeit eines engen Siedeintervalls des Öls im Betriebe des Explosionsmotors sei dieses eine Beispiel näher betrachtet. Tabelle 2 stellt die Daten der beiden auch äusserlich sehr ähnlichen Öle dar. Die Viskositäten

[1]) J. G. FORD, Ind. and Engin. Chem. **19**, 1165. 1927.

wurden nach der COULOMBschen Methode gemessen; die Dämpfungskonstanten sind direkt tabelliert. Für die niedrigste Temperatur ist die Zeit in Sekunden angegeben, in der der Pendelzeiger den Winkel 80° zurücklegte. Aus dem Gang der Dämpfungskonstanten von 120° bis 150° ist ersichtlich, dass das russische Öl, verglichen mit dem Texacoöl, merkliche Anteile kleinerer Viskosität enthält. Die Kurve verläuft weniger flach, so wie es charakteristisch ist für ein weites Siedeintervall. Solche Öle enthalten gerade die anderweitig am schwersten verwertbaren Fraktionen und sind daher viel billiger als enge Fraktionen.

Tabelle 2. Viscositätsdaten (Dämpfungskonstanten) der Naphthenöle Texaco *SH* und russisches Öl *HM* [1]).

Öl	$T=$	70°	80°	90°	100°	110°	120°	130°	140°	150°
Texaco *SH*	∡80° in 87·5″ (15·5°)	6·54	3·79	2·79	2·25	1·94	1·73	1·60	1·50	1·43
russ. Öl *HM*	∡80° in 93·2″ (15·8°)	6·55	3·82	2·79	2·24	1·91	1·71	1·55	1·45	1·39

Der Viskositätsbefund wird bestätigt und quantitativ ergänzt durch die Vakuumdestillation bei 40 mm Druck. Die Hauptmenge des russischen Öls destillierte um 260° über, die erste Fraktion wurde zwischen 240° und 290° aufgefangen, das Siedeintervall war ausgesprochen „gestreckt", das Mengenverhältnis Destillat: Rückstand betrug 1·8:1. Beim Texacoöl ging die Hauptmenge ausgesprochen scharf bei 295° über, die erste Fraktion wurde zwischen 290° und 310° aufgefangen, minimale Reste kamen zwischen 310° und 320° hinzu, das Mengenverhältnis Destillat: Rückstand verhielt sich wie 2,5:1. Dem Siedebefund entspricht völlig der ausserordentlich hohe Verbrauch des russischen Öles verglichen mit Ölen engen Siedeintervalls im Explosionsmotor. Das Beispiel zeigt, dass die Destillation exakte quantitative und unmittelbar anschauliche Resultate gibt. Es zeigt weiter, wie durch Mischung an sich einwandfreier Öle ein für den Explosionsmotor völlig ungeeignetes Öl erzeugt werden kann. Denn eine einfache Überlegung zeigt, dass der Motor sich das Öl im Betriebe nach Bedarf verändern wird. Die niedriger siedenden Anteile werden verdampft. Mit der Belastung ändert sich stark die Zusammensetzung von Öl- und Brennstoffgemisch. Neben allen üblen Folgen, die sich hieraus ergeben, wird übermässig viel Öl verbraucht. Es gibt keinen Motor, dem das Öl anzupassen wäre, da es sich für den kühl laufenden Motor durch allmähliches Verschwinden der niedriger siedenden Anteile, Verdickung und Ölkohlebildung, für den wärmer laufenden wieder durch die ständige Zufuhr dieser Anteile nicht eignet. Dies ergibt bei letzterem und Frischölzufuhr Betriebsverhältnisse, ähnlich wie bei Ölverdünnung durch Betriebsstoff und bei Umlaufschmierung eventuell einen derart hohen Ölverbrauch, dass zeitweilige Unterschmierung auftreten kann. Am häufigsten treten diese Erscheinungen auf bei Mischölen aus Naphthenen mit Isoparaffin-Zylinderölen, da diese letzteren meist auch beträchtliche Paraffinmengen enthalten. Wie aus dem Chemismus der Naphthene und Isoparaffine

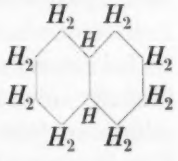
[1]) Der Vergleich der Daten dieser Öle zeigt besonders deutlich die Notwendigkeit der Messung zahlreicher Punkte der Viskositätskurve, wenn es auf die Unterscheidung zweier Öle ankommt. Dem geringen Unterschiede der Viskositätskurven entspricht hier ein für die Verwendbarkeit entscheidender grosser Unterschied der Zusammensetzung.

hervorgeht, sind in solchen Mischungen die Paraffine die stärksten Rückstandsbildner, da sie am schwersten verbrennen. Hieraus folgt, dass für den Explosionsmotor sorgfältigste Entparaffinierung zu fordern ist. Da diese aber cet. par. um so gründlicher sein wird, je weniger viskos das Öl ist, so folgt auch hieraus die wiederholt betonte Zweckmässigkeit der Verwendung des dünnsten möglichen Öles.

Die Raffination des Öles gehört in die Raffinerie und nicht in den Motor und die vorstehenden Versuche und deren Diskussion zeigen deutlich die Notwendigkeit der Unterscheidung bei der Beurteilung eines Öles zwischen der reinen Schmierwirkung und den besonderen Bedingungen, denen es im Explosionsmotor genügen muss.

8. Gemisch- und Schmierölnatur der Mineralöle.

Die ausserordentlich zahlreichen Möglichkeiten, die bei den Naphthenen besonders in den Gebieten höherer MG. hinsichtlich ihres Molekülbaues vorliegen, werden noch, wie W. Hückel[1]) für eines der einfachsten Naphthene, das Dekahydronaphthalin



zeigte, durch Auftreten von Isomeren vermehrt.

Übersichtlicher, dem Wesen einer homologen Reihe gemäss, liegt der Fall bei den Paraffinölen. Wie Maberys Untersuchungen der pennsylvanischen Öle zeigen, liegen noch zahlreiche enge Fraktionen in dem ganzen Gebiete zwischen der Paraffin- und Isoparaffinkurve des Diagramms Fig. 2. Die Veedole dürften ungefähr das Isoparaffingebiet nach oben begrenzen.

Stete Begleiter der Isoparaffingemische sind die kristallisierbaren normalen Paraffine. Während jedoch Isoparaffine bis zum MG. 825 festgestellt wurden, sind normale Paraffine bisher anscheinend nur etwa bis zum MG. 600 gefunden worden. Zieht man in Betracht, dass selbst die bestgereinigten natürlichen Paraffine keineswegs vollkommen einheitliche Stoffe sind — Abkühlungskurven fehlen leider in der Literatur —, so ist es wahrscheinlich, dass die höchstmolekularen als Beimengungen darin enthalten und noch in den Isoparaffinen zurückgeblieben sind. Die Zusammensetzung und das Vorkommen der verschiedenen untersuchten normalen Paraffine sprechen aber dafür, dass in einem gegebenen festen Paraffin sowie im Rohöl der prozentische Anteil an den einzelnen verschiedenen Paraffinkohlenwasserstoffen progressiv abnimmt mit wachsendem MG. Dies ist sofort verständlich, wenn man in erster Näherung annimmt,

[1]) W. Hückel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58, 1449.

dass bei der Entstehung der Isoparaffingemische zunächst keine Molekülart vor anderen wesentlich bevorzugt war. Diese Hypothese scheint keiner der bisher bekannten Erscheinungen zu widersprechen, dagegen sämtliche angeführten zu deuten. Betrachtet man die Zahl der möglichen Isomeren in der Paraffinreihe, so errechnen sich bereits für die Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{22}$ (MG. 142) 72; für $C_{11}H_{24}$ 159; für $C_{12}H_{26}$ 355 und für $C_{13}H_{28}$ (MG. 184) 802 Isomere. Der Punkt, der diesem Kohlenwasserstoffgemisch entspricht, liegt in Fig. 2 erst zwischen dem ersten und zweiten Kohlenwasserstoff MABERYS auf der Isoparaffinkurve und noch längst nicht im Gebiet der Schmieröle. Die leichte Orientierbarkeit der normalen Paraffine lässt deren grösseres spontanes Kristallisationsvermögen plausibel erscheinen; ihnen gegenüber spielt das Isomerengemisch verzweigter Moleküle offenbar die Rolle eines indifferenten Lösungsmittels. Aus strukturellen Gründen ist bei den normalen Paraffinen auch wenig Neigung zur Mischkristallbildung mit verzweigten Isomeren zu erwarten. Damit übereinstimmend fällt die Kurve der durch Kristallisation gereinigten Paraffine von BUCHLER und GRAVES mit der Kurve der synthetischen Paraffine von KRAFFT zusammen. Diese Übereinstimmung fehlt sofort und Isomerengemische treten auf, wenn die Reinigung durch Kristallisation unterbleibt (MABERY). Die ungewöhnlich grosse Zahl von Komponenten der Isomerengemische und die verhältnismässig geringe Zahl gleichartiger Moleküle in der Volumeneinheit lässt einen sehr wesentlichen Teil ihres Schmierölcharakters verstehen: die geringe Neigung zur Kristallisation auch bei Temperaturen, die vom Schmelzpunkt soweit entfernt liegen, dass erfahrungsgemäss ein grösseres spontanes Kristallisationsvermögen zu erwarten wäre[1]).

9. Umwandlung von Paraffin in Isoparaffine.

Angesichts der grossen, in der Montanindustrie anfallenden Paraffinmengen wäre ein wirtschaftliches Verfahren zu ihrer Umlagerung in die Isoparaffine von grosser Bedeutung. Versuche hierzu durch Behandeln von Paraffin mit Aluminiumchlorid scheiterten. Die hierbei zuerst gewonnenen Produkte, in Aussehen und Fluorescenz vollkommen dem pennsylvanischen Schmieröl gleichend, scheinen Umsetzungsprodukte der Verunreinigungen des verwendeten technischen Paraffins zu sein, vielleicht stärker verzweigte, aus weniger verzweigten entstandene Isoparaffine. Die Herstellung und das Studium synthetischer Isoparaffine und Naphthene analog den KRAFFTschen Untersuchungen wird die genauere Kenntnis der Schmierölnatur und des Schmierungsvorganges wesentlich fördern.

[1]) Vgl. hierzu: ROOZEBOOM, Die heterogenen Gleichgewichte. 2, 1. 261 ff. Braunschweig 1904.

10. Isoparaffine und Ursprung des Petroleums.

Die Identität der Paraffinbasisschmieröle mit den Isoparaffingemischen und das Fehlen jedes Hinweises darauf, dass irgendein Typus von Isomeren bevorzugt entstanden sei, wirft die Frage auf nach der Einordnung dieser Erkenntnis in die Entstehungstheorien des Petroleums[1]). Gegenüber der anorganischen Theorie, die z. B. von MENDELEJEFF und MOISSAN vertreten wurde, hat sich allmählich die organische Theorie durchgesetzt, die als Grundmaterial der Entstehung tierische und pflanzliche Reste ansieht. Ein wesentlicher Punkt zugunsten dieser Theorie wird stets in der optischen Aktivität des Petroleums gesehen. Es erscheint zunächst fraglich, od die eine Theorie die andere ausschliesst. Insofern scheint Übereinstimmung zwischen beiden Theorien zu herrschen, als allgemein angenommen wird, dass das pennsylvanische Petroleum das älteste ist. Da nun die ältesten Erdöle zu einem grossen Teil aus Isoparaffinen bestehen, bereitet auch das Verständnis der optischen Aktivität des Erdöles keine grundsätzlichen Schwierigkeiten. Bei einigen pennsylvanischen Schmierölen wurde bereits auf die Auswahl bestimmter Arten von Isoparaffinen durch die Raffination, vermutlich durch das angewandte Adsorptionsmittel, hingewiesen. Die Möglichkeit entsprechender Adsorptionsprozesse in der Natur und damit die Trennung von Racematen liegt grundsätzlich vor. Bei der Vorliebe der organischen Natur zur Produktion von Abkömmlingen der normalen Paraffine dürfte das Auftreten der zahlreichen Isoparaffine im ältesten Petroleum für die Vorstellungen von dessen Entstehung nicht ohne Bedeutung sein.

Vom physikalischen Standpunkt ist anzunehmen, dass die eng verwandten geraden und verzweigten Paraffine nur sehr geringe Umwandlungswärmen besitzen. Hiernach erscheint es einleuchtend, dass sich im Laufe geologischer Zeiten primär gebildete Paraffine irgendwelcher Art zu den natürlichen Isomerengemischen umsetzen, wie sie in den „Valvoline"ölen vorliegen.

11. Zusammenfassung.

Es wird ein einfaches Verfahren angegeben, aus der Bestimmung von Brechungsindex und MG. die Klassenzugehörigkeit eines Schmieröles zu ermitteln.

---

[1]) Vgl. ENGLER-HÖFER, Erdöl **2**, 59ff. 1909.

Mit Hilfe dieses Verfahrens wird eine typische Klasse pennsylvanischer „Paraffinbasis"schmieröle, die Valvolineöle, sowie eine Anzahl gesättigter Kohlenwasserstoffe bisher unbekannter Konstitution als Isoparaffingemische identifiziert.

Es wird gezeigt, dass sich der Schmierwert des Paraffins nicht auf Grund seiner quasistatischen sondern seiner dynamischen Viskosität erklären lässt. Die Viskositätsmessungen von MABERY und MATHEWS an paraffinreicheren und -ärmeren pennsylvanischen Ölen lassen sich in Übereinstimmung mit eigenen Messungen aus der Isoparaffinnatur der pennsylvanischen Öle deuten.

Aus der Betrachtung der chemischen Eigenschaften von Naphthenen, Isoparaffinen und Paraffinen ergibt sich die Zweckmässigkeit sorgfältiger Ausscheidung letzterer aus Schmierölen für den Betrieb von Explosionsmotoren.

Die Identität der von WOLFF zu Schmierspaltmessungen verwendeten Öle wird festgestellt und die Folgerungen, die sich daraus ergeben, werden diskutiert. Naphthenöle geben danach die weitesten Schmierspalte; wesentlich gleichartiges Verhalten ist für die Isoparaffine zu erwarten.

Die Bedeutung der Vakuumdestillation zur Eignungsprüfung von Schmierölen und die technische Zweckmässigkeit der Wahl enger Siedeintervalle wird demonstriert.

Die Zusammenhänge zwischen Gemisch- und Schmierölnatur werden behandelt.

Es wird auf die wirtschaftliche Bedeutung der Umwandlung von Paraffinen in Isoparaffine und auf die Bedeutung der Untersuchung synthetischer Isoparaffine und Naphthene für die wissenschaftliche und technische Schmierungsforschung hingewiesen.

Die Frage nach der geologischen Entstehung der Isoparaffingemische im ältesten Petroleum im Rahmen der bestehenden Theorien von dessen Ursprung wird aufgeworfen.

Die Arbeit wurde mit Unterstützung der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft ausgeführt, wofür ihr auch an dieser Stelle gedankt sei.

Studien über Brombernsteinsäure I.

Einleitende Untersuchungen. Ionenprodukt des Wassers und einige andere Dissoziationskonstanten.

Von

Arne Ölander.

(Aus dem allgemeinen Chemischen Laboratorium der Universität Stockholm.)

(Eingegangen am 21. 7. 29.)

Einleitung, S. 49. — Herstellung der Brombernsteinsäure, S. 52. — Gravimetrische Bestimmung der Fumarsäure, S. 52. — Die Grundlage der p_H-Leiter, S. 57. — Über die Bestimmung von Dissoziationskonstanten auf elektrometrischem und konduktometrischem Wege, S. 60. — Das Ionenprodukt des Wassers, S. 62. — Bestimmung der Dissoziationskonstanten von Bernsteinsäure, Essigsäure, Phthalsäure, Monobrombernsteinsäure und Schwefelsäure, sowie der Aktivitätskoeffizienten einiger von ihren Ionen, S. 64.

1. Einleitung.

Seit langem ist bekannt, dass bei der Zersetzung von Monobrombernsteinsäure in wässeriger Lösung unter Abspaltung von Bromwasserstoff teils Fumarsäure, teils Äpfelsäure entsteht. Die Geschwindigkeit dieser Abspaltung wurde zuerst bei Arrhenius im physikalischen Institut der hiesigen Universität von Wolf Müller[1]) untersucht, und zwar in saurer Lösung, während Lossen und Mendthal[2]) auch die Zersetzung der Salze der Brombernsteinsäure und dies auch bei Gegenwart überschüssiger Alkalimenge untersuchten. In welcher Weise Lossen und Mendthal die Reaktion verfolgten, ist nicht aus ihrer Mitteilung ersichtlich, während Wolf Müller die aus der Reaktionsmischung herausgenommenen Proben acidimetrisch titrierte, gemäss der Gleichungen:

$$HOCO.CH_2CHBr.COOH = HOCO.CH:CH.COOH + HBr$$
$$HOCO.CH_2CHBr.COOH + H_2O = HOCO.CH_2CH(OH).COOH + HBr.$$

Die von Müller berechneten Reaktionskonstanten erwiesen sich aber gar nicht konstant, denn sie stiegen während der Reaktion, welche „der chemischen Induktion unterliegt". Die Erklärung dieser

[1]) Wolf Müller, Z. physikal. Chem. **41**, 483. 1902. [2]) Lossen und Mendthal, Ann. **348**, 261. 1906.

Erscheinung wurde von BROR HOLMBERG gegeben[1]) und die Zersetzung der brombernsteinsauren Salze in neutraler und alkalischer Lösung wurde auf HOLMBERGS Anregung von HJ. JOHANSSON[2]) weiter untersucht. Es zeigte sich nämlich, dass die Bildung von Äpfelsäure nicht direkt aus der Brombernsteinsäure geschah, sondern über ein Zwischenprodukt, das β-Lakton der Äpfelsäure:

$$HOCO\,.\,CH_2CHBr\,.\,COOH = \begin{array}{c} CH_2\,.\,CH\,.\,COO^- \\ \diagdown \quad\;\; | \\ CO\,.\,O \end{array} + Br^-,$$

welches weiter hydrolysiert wurde, wie es allgemein bei Laktonen vorkommt. Diese „Laktonäpfelsäure“[3]) spielt bei den umfangreichen und wichtigen Arbeiten HOLMBERGS über die WALDENsche Umkehrung eine sehr wichtige Rolle. Die Veränderung des acidimetrischen Titers kann deshalb nicht die Zersetzung der Brombernsteinsäure messen; nur die bromometrische Untersuchung ist hierzu geeignet.

Aus den Untersuchungen von JOHANSSON ergab sich, dass die Geschwindigkeit der Laktonbildung in neutraler und alkalischer Lösung von der Alkalität gänzlich unabhängig war, während die andere Zersetzungsweise der Brombernsteinsäureionen, die Fumarsäurebildung, zunächst eine bimolekulare Reaktion zwischen Brombernsteinsäureion und Hydroxylion war. Bei dieser Reaktion trat aber eine Komplikation auf, die kurz früher bei Dibrombernsteinsäure gefunden war[4]) und die von HOLMBERG Kationenkatalyse genannt wurde, später von J. N. BRÖNSTED[5]) als primärer kinetischer Salzeffekt bezeichnet, und die von dem letzteren und — mit durchsichtigerem Anschluss an frühere Vorstellungen — von N. BJERRUM[6]) und J. A. CHRISTIANSEN[7]) durch die zwischen den Ionen wirkenden — hauptsächlich elektrostatischen — Kräfte erklärt wurde; von CHRISTIANSEN in direktem Anschluss an die Arbeiten von DEBYE und HÜCKEL über die Verhältnisse der gelösten Elektrolyten.

In konzentrierteren sauren Lösungen können aus der Laktonäpfelsäure kompliziertere Säuren entstehen, wie G. SENTER[8]) zuerst annahm

---

[1]) B. HOLMBERG, Ber. **45**, 1713. 1912. [2]) HJ. JOHANSSON, Z. physikal. Chem. **79**, 621. 1912. **81**, 573. 1913. [3]) B. HOLMBERG, J. pr. Chem. (2) **87**, 456; **88**, 553. 1913. Arkiv för Kemi **6**, Nr. 23, S. 10. 1917. [4]) B. HOLMBERG, Z. physikal. Chem. **79**, 147. 1912. [5]) J. N. BRÖNSTED, Z. physikal. Chem. **102**, 169. 1922. **115**, 337. 1925. [6]) N. BJERRUM, Z. physikal. Chem. **108**, 82. 1924. [7]) J. A. CHRISTIANSEN, Z. physikal. Chem. **113**, 35. 1924. [8]) G. SENTER, Ber. **45**, 2318. 1912.

und HOLMBERG als wahrscheinlich betrachtete, obwohl er keine Beweise für ihre Existenz finden konnte[1]).

Einige kinetische Versuche mit Brombernsteinsäure von E. HÖST MADSEN[2]), SENYAL und DHAR[3]) und BENRATH[4]) seien erwähnt.

Vor einigen Jahren haben J. ZAWIDZKI und W. WYCZAŁKOWSKA[5]) die Geschwindigkeit der Bromwasserstoffabspaltung in einer nicht besonders wertvollen Abhandlung nochmals untersucht. Sie meinen, dass nur die Arbeit von W. MÜLLER Beachtung verdiene und nicht diejenige von B. HOLMBERG; ich bin dagegen der Ansicht, dass gerade die entgegengesetzte Wertschätzung viel mehr fruchtbringend sei.

Noch einige Versuche sind von polnischer Seite her erschienen[6]).

Im II. Teil der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, dass der primäre kinetische Salzeffekt in alkalischen Lösungen bei kleinen Ionenstärken sich an eine von BRÖNSTED gegebene Formel anschliesst. Bei grösseren Ionenstärken, wo keine Gültigkeit dieser Formel zu erwarten ist, werden die Verhältnisse mit einer früheren Untersuchung über die Säurespaltung der Acetessigsäure[7]) verglichen und Schlüsse über die letztgenannte Reaktion gezogen.

Durch dieses Studium wurde ich veranlasst zu versuchen, ob man Anhaltspunkte über die Leichtigkeit gewinnen könnte, mit der der Bromwasserstoff bei einem Molekülstoss durch Hydroxyl abgespalten wurde. Diese Untersuchung wurde als eine allgemeine Betrachtung über bimolekulare Reaktionen in verdünnten Lösungen geführt und ist hinter der experimentellen Arbeit als III. Teil zu finden.

Weiter wird im II. Teil die Bromabspaltung unter Bildung von Laktonäpfelsäure genauer untersucht. Schliesslich wird die Fumarsäurebildung in konzentrierteren sauren Lösungen studiert.

Zunächst wird in diesem I. Teil über eine Bestimmungsmethode von Fumarsäure berichtet und die Bestimmung einiger Dissoziationskonstanten und Aktivitätskoeffizienten mitgeteilt, welche bei der Berechnung der kinetischen Versuche Verwendung finden.

---

[1]) B. HOLMBERG, J. pr. Chem. (2) **87**, 456; **88**, 553. 1913. Ber. **60**, 2198. 1927. [2]) E. HÖST MADSEN, J. Chem. Soc. London **103**, 965. 1913. [3]) SENYAL und DHAR, Z. anorgan. Chem. **139**, 161. 1924. [4]) BENRATH, Z. anorgan. Chem. **151**, 53. 1926. [5]) J. ZAWIDZKI und W. WYCZAŁKOWSKA, Bull. Acad. Polonaise (A) 293. 1928. (auch Roczniki Chemji **6**, 415. 1926; nach C. **1**, 2966. 1927; Chem. abstr. 3532. 1927). [6]) Z. BLASZKOWSKA und M. GLOWACKA, Chem. abstr. 4013. 1928. [7]) H. v. EULER und A. ÖLANDER, Z. anorgan. Chem. **147**, 295. 1925.

2. Herstellung der Brombernsteinsäure.

Das verwendete Präparat wurde durch Anlagerung von Bromwasserstoff an Fumarsäure hergestellt. Bromwasserstoff, bei 0° gesättigt, wurde mit Fumarsäure in Röhren eingeschmolzen und einige Stunden im Wasserbad bei 100° erhitzt. Bei einer Darstellung wurde als Lösungsmittel Eisessig verwendet, bei einer andern Wasser. Die Eisessiglösung muss auf dem Wasserbad eingeengt werden, während in dem wässerigen Bromwasserstoff die Brombernsteinsäure beim Erkalten nahezu vollständig auskristallisiert. Die trockne Kristallmasse wird mit kleinster Menge Wasser zerrieben, wobei die grösste Menge der noch anwesenden Fumarsäure ungelöst bleibt. Die filtrierte Lösung wird mit Äther ausgeschüttelt, wodurch nahezu alle Brombernsteinsäure aufgenommen wird. Die ätherische Lösung wird in der Kälte verdunstet. Eine leichte Gelbfärbung wird mit etwas Tierkohle weggenommen. Das Präparat wurde mehrmals nach demselben Verfahren gereinigt, also Lösen in kleinster Menge Wasser und Ausschütteln mit Äther. Die verwendete Säure wurde mit Alkali titriert, mit überschüssiger Lauge das Brom weggenommen und die hierzu nötige Alkalimenge bestimmt und schliesslich das Bromidion nach VOLHARD titriert. Die zwei letzten Bestimmungen zeigten einen Gehalt von 99·9%, während die erste Bestimmung 100·2% ergab. Die Verunreinigung dürfte somit nur eine kleine Menge Fumarsäure sein. Diese Säure hatte einen Schmelzpunkt von 162·3° (korr.).

3. Bestimmung der Fumarsäure.

Weil bei der Zersetzung der Brombernsteinsäure zwei Endprodukte entstehen, nämlich Äpfelsäure und Fumarsäure, ist es wünschenswert, diese gesondert bestimmen zu können. — A. HILGER[1]) hat angegeben, dass Äpfelsäure Palladiumsalze reduziert und dass das ausgeschiedene Palladium ein Mass für die Äpfelsäuremenge ist. Die reduzierte Palladiummenge zeigt doch keinen stöchiometrischen Zusammenhang mit der Säuremenge. Obgleich HILGER angibt, dass die Methode sehr befriedigende Resultate gebe, habe ich keine reproduzierbaren Werte erhalten können. Übrigens reduziert auch Fumarsäure das Palladochlorid.

Bisher hat man die Fumarsäure durch einfaches Auskristallisieren isoliert. Dies ist eine schlechte Analysenmethode, denn die Säure ist

[1]) A. HILGER, Vrhdlg. dtsch. Naturf. u. Ärzte (München). II. 2, 668. 1899.

doch ziemlich löslich in Wasser. HAHN und HAARMANN[1]) haben nun die Beobachtung gemacht, dass aus einer Lösung von Fumarsäure, Äpfelsäure und Bernsteinsäure mit Merkuronitrat nur die erstgenannte Säure als Merkurofumarat gefällt wird, vorausgesetzt, dass die Lösung 5% Salpetersäure enthält, was 0·8 Mol pro 1000 cm³ entspricht.

Sie benutzen diese Tatsache zu einer Analysenmethode, aber infolge ungeeigneter Ausführung werden die Resultate weniger gut. Sie fällen mit einer Lösung, enthaltend 10% Merkuronitrat und 5% Salpetersäure. Dieser Niederschlag wird auf einen Jenaer Glasfiltertiegel genommen und mit heisser 5%iger Salpetersäure gewaschen, um etwa mitgerissene Salze von Bernstein- oder Äpfelsäure wieder in Lösung zu bringen. Dann wird mit heissem Wasser gewaschen und mit Alkohol und Äther getrocknet. HAHN und HAARMANN geben an, dass 1 g Fumarsäure 4·44 g Niederschlag geben soll. Dies entspricht der Formel $Hg_2C_4H_2O_4 = 515$. Sie finden aber nur 93 bis 98% hiervon, also zu wenig, und dies mit ziemlich schlechter Reproduzierbarkeit. Doch bezeichnen sie die Methode als „vollkommen brauchbar".

Es ergab sich bald, dass die Methode durch zweckmässigere Ausführung einer grösseren Genauigkeit fähig war. Zunächst zeigte es sich, dass das Waschen mit warmer 5%iger Salpetersäure zu verwerfen war. — In einem Jenaer Glasfiltriertiegel von der Qualität *G* 4 hatte ich 211·2 mg Merkurofumarat genommen. Es wurde mit der genannten Säure gewaschen, dann mit heissem Wasser und schliesslich nach HAHN und HAARMANN mit Alkohol und Äther behandelt. Nach 1-stündigem Trocknen im Vakuumexsiccator wurde der Tiegel gewogen. Eine erhebliche Menge war in Lösung gegangen, nur 176·7 mg war auf dem Filter geblieben. Das heisse Wasser löste nichts, denn nach erneuter Wässerung wog der Niederschlag 176·6 mg. Dagegen war 0·1 norm. kalte Salpetersäure ohne Einwirkung, denn nach Waschen mit solcher wog das Fumarat noch immer 176·7 mg. — Nun ist es eine alte analytische Regel, dass man in einem solchen Falle die heisse Salpetersäure durch überschüssiges Fällungsmittel ersetzen soll, und dieser Ansatz führt in der Tat zum Ziel.

HAHN und HAARMANN lassen die Lösung über Nacht im Eisschrank stehen, damit die Fällung vollständig werde. Dies erscheint kaum zweckmässig, denn bei genügendem Überschuss an Merkuroion ist das Fumarat schon bei höherer Temperatur genügend unlöslich,

[1]) HAHN und HAARMANN, Z. Biol. 87, 107. 1928.

um quantitatives Ausfällen zu sichern. Dagegen fällt der Niederschlag in der Wärme grobkristallinischer und leichter filtrierbar, und — wenn Fremdstoffe zugegen sind — pflegt die Kristallisationsgeschwindigkeit in der Wärme grösser zu sein.

Ich habe deshalb folgendermassen gearbeitet:

Die zu analysierende Lösung halte neben den organischen Säuren 5% = 0·8 norm. Salpetersäure. Sie wird in der Wärme mit mindestens demselben Volumen, 10%ige Mercuronitratlösung (mit 5% Säure, siehe oben), gefällt. Sind nur anorganische Stoffe zugegen, ist die Fällung schon nach $^1/_2$ Stunde oder weniger vollständig. Dagegen wird die Kristallisation durch Stoffe, die der Fumarsäure ähnlich aufgebaut sind, wie Äpfelsäure, kräftig verzögert. Ich liess dann die Lösung über Nacht bei etwa 30° stehen. Sind sehr kleine Mengen Fumarsäure neben grösseren Mengen, z. B. Äpfelsäure, in der Lösung, kann man auch die Mercurokonzentration grösser wählen. Der kristallinische Niederschlag wird auf einem Jenaer Glasfiltriertiegel, zweckmässig 10 *G* 4, genommen. Hahn und Haarmann schreiben die nächst grössere Porosität vor, was ziemlich unnötig ist; die Filter Nr. 4 filtrieren gewöhnlich schnell genug. Jetzt wird einmal mit überschüssigem Fällungsmittel gewaschen und dann das Mercuronitrat mit kalter $^1/_{10}$ norm. Salpetersäure beseitigt. Diese wird mit heissem Wasser weggenommen und schliesslich mit Alkohol und Äther durchzogen. Dann wird im Vakuumexsiccator während $^1/_2$ Stunde getrocknet und dann gewogen. Erneutes Trocknen im Exsiccator veränderte selten das Gewicht mehr als 0·1 mg.

Wenn ich in dieser Weise verfuhr, erhielt ich aber 107% von der von Hahn und Haarmann berechneten Menge Fumarat, aber während die zu kleinen Ergebnisse von diesen Verfassern schwankten, fand ich immer genau dieselbe Fumaratmenge, wenn, wie oben beschrieben, gearbeitet wurde. Das Äquivalentgewicht meines Niederschlags ergab sich zu $515 \cdot 1{\cdot}07 = 551 = 515 + 36$. Das Mercurofumarat enthält somit zwei Moleküle Kristallwasser, was Hahn und Haarmann übersehen haben. In dem „Beilstein" findet man, dass die meisten Fumarate mit Wasser kristallisieren, doch sollen die Quecksilbersalze Ausnahmen bilden[1]).

Wenn die Formel $Hg_2C_4H_2O_4 . 2H_2O$ für den unter den beschriebenen Bedingungen entstandenen Niederschlag angenommen wird,

[1]) Riecker, Ann. **49**, 53. 1844.

soll jedes Gramm Fumarsäure 4·7523 g Mercurosalz geben, wenn in der Luft mit Messinggewichten gewogen wird. (Im Vakuum 4·7510 g. Weil man gewöhnlich keine Analysen im Vakuum, sondern in der Atmosphäre ausführt, ist es praktisch, mit den „rationellen Atomgewichten" von N. Schoorl[1]), statt mit den gewöhnlichen zu rechnen. Hierdurch wird der Luftauftrieb korrigiert. Allerdings ist der Unterschied nur bei sehr genauen Analysen zu berücksichtigen.)

Tatsächlich gab 99·2 mg Fumarsäure, nach der obigen Vorschrift gefällt, 471·6 mg Mercurosalz, was nach obigem 99·23 mg Fumarsäure entsprechen soll. Der Unterschied, 0·03 mg, ist kleiner als der Wägefehler beim Abwägen der Probe.

Bei den folgenden Versuchen wurde die angegebene Menge Fumarsäure in etwa 10 cm^3 Wasser gelöst und nach obigem mit 10 cm^3 Mercuronitrat gefällt. Die Kristallisationszeit wird angegeben; man sieht, dass diese bei kleinen Konzentrationen nicht zu klein sein darf.

Fumarsäure gegeben	Fumarat	Fumarsäure berechnet	Kristallisationszeit
99·2	471·6	99·23	30 Minuten
49·6	235·7	49·6	19 Stunden
49·7	237·0	49·9	4 „
49·2	233·3	49·1	80 Minuten
49·6	234·6	49·4	40 „
49·6	235·6	49·6	20 „
29·4	141·0	29·7	40 „
9·9	47·0	9·90	2 Stunden
9·9	45·4	9·55	40 Minuten
10·1	45·2	9·52	30 „
2·0	8·8	1·85	30 Stunden

Bei folgenden Versuchen, die Fumarsäure neben andern Säuren zu bestimmen, liess ich die Kristallisation über die Nacht dauern. 10·2 mg Fumarsäure und 130 mg Äpfelsäure hinterliessen nach 22 Stunden einen Niederschlag von 77·9 mg, entsprechend 16·4 mg Fumarsäure. Die Kristallisation, die sonst sofort eintrat, fing hier erst nach 1 Stunde an, und bedeutende Mengen Äpfelsäure wurden mitgeschleppt. Der Niederschlag wurde in einen Becher geschüttet und in 2 cm^3 4 norm. Salpetersäure in der Hitze gelöst. Dann wurde mit Wasser bis 10 cm^3 verdünnt und in derselben Weise wie früher umgefällt. Der Nieder-

[1]) N. Schoorl, Z. analyt. Chem. 57, 209. 1918. I. M. Kolthoff, Die Massanalyse. Berlin 1928, S. 37.

schlag wurde auf das alte Filtrum genommen und wog jetzt 49·8 mg, entsprechend 10·5 mg Fumarsäure. Nach erneutem Umfällen wog das Fumarat 48·4 mg, gerade 10·20 mg Säure entsprechend. — 5·0 mg Fumarsäure + 10 mg Äpfelsäure gaben nach 40 Stunden 25·1 mg Niederschlag, entsprechend 5·3 mg Fumarsäure. Nach Umfällen wog der Niederschlag 22·3 mg, was 4·7 mg Fumarsäure entspricht.

Stoffe, wie Phthalsäure, die nicht der Fumarsäure ähnlich zusammengesetzt sind, und nicht damit zusammenkristallisieren, bereiten keine Komplikationen. So gaben 9·9 mg Fumarsäure + 50 mg Phthalsäure ohne weiteres eine Fällung von 47·2 mg, das ist 9·93 mg Fumarsäure.

Hat man in der Lösung neben Fumarsäure und Äpfelsäure auch Brombernsteinsäure, muss die letztere zuerst zerstört werden, und zwar unter alleiniger Bildung von Äpfelsäure und ehe die Fällung mit Mercuronitrat stattfinden kann, muss noch das Bromidion aus der Lösung beseitigt werden. In dieser Weise wurden 9·1 mg Fumarsäure und 24 mg Brombernsteinsäure folgendermassen getrennt: Zunächst wurden die Säuren mit Natronlauge genau neutralisiert bis zur Rötung des Phenolphthaleins, und dann die Lösung gekocht. Wenn die Lösung genügend verdünnt ist, entsteht unter diesen Verhältnissen aus der Brombernsteinsäure nur Äpfelsäure, und keine Fumarsäure. Wenn die Zersetzung vollständig ist, wird mit Salpetersäure angesäuert und das Bromidion mit Silbernitrat im Überschuss ausgefällt und das Bromsilber wegfiltriert. Die so bereitete Lösung wurde dann, wie oben beschrieben, in der Wärme mit Mercuronitrat gefällt. Der Niederschlag wog 48·8 mg. Er wurde in etwas heisser, 4 norm. Salpetersäure gelöst und umgefällt, wonach er 43·8 mg wog, was 9·22 mg Fumarsäure entspricht. — Das Silberfumarat ist zwar in Wasser unlöslich, aber wenn die Lösung, wie hier, stark mineralsauer ist, besteht keine Gefahr für dessen Ausfällung.

Diese Beispiele dürften zeigen, dass die Bestimmung von Fumarsäure als Mercurosalz eine gute Analysenmethode darstellt. Doch soll die Konzentration der Fumarsäure am liebsten 0·005 mol. übersteigen, damit die Kristallisation einigermassen schnell stattfindet.

Dass das Mercurofumarat durch das kurzdauernde Kochen mit 4 norm. Salpetersäure nicht zerstört wird, geht implizite aus den zitierten Versuchen hervor; dies wurde auch direkt konstatiert.

4. Über die p_H-Stufenleiter und die Bestimmung von Dissoziationskonstanten.

Als SÖRENSEN[1]) die elektrometrischen p_H-Messungen begründete und eine Reihe von Standardlösungen von bekanntem p_H veröffentlichte, verwendete er als „Urmass" Lösungen von Chlorwasserstoff mit wechselnden Mengen Natriumchlorid[2]). Damals setzte man die molare freie Energie des gelösten Stoffes in einer Lösung gleich $F = RT \log c + b$, wo c die Konzentration des gelösten Stoffes (und b eine Konstante) bedeutet. Die Konzentration der Ionen in einer Lösung glaubte man nach ARRHENIUS durch konduktometrische Messungen bestimmen zu können. Also schätzte SÖRENSEN die Wasserstoffionenkonzentrationen seiner Salzsäure-Natriumchloridlösungen aus deren bekannten Leitungsvermögen, wie es damals gebräuchlich war, ehe die Annahme von der (wenigstens sehr nahe) vollständigen Dissoziation der starken Elektrolyten allgemein angenommen war und eine rationellere Behandlung der Thermodynamik der Lösungen sich eingebürgert hatte, wozu vor allem die Arbeiten von G. N. LEWIS und Mitarbeitern beigetragen haben. In dieser Weise erhielt SÖRENSEN für z. B. 0·01 norm. HCl + 0·09 norm. $NaCl$ den Wert $p_H = 2{\cdot}038$. Aus den berechneten p_H solcher Lösungen bestimmte SÖRENSEN das Potential der Kalomelelektrode, welche dann als Arbeitsstandard verwendet wurde.

Als die Lehre von den Aktivitätskoeffizienten fortgeschritten war und die freie Energie des gelösten Stoffes nicht mehr der Theorie der idealen Gase nachbildend gleich $RT \log c$ gesetzt wurde, verwendeten LEWIS, BRIGHTON und SEBASTIAN[3]) diesen Koeffizienten zu einer genaueren Bestimmung des Potentials der Kalomelelektrode. Die Diffusionspotentiale eliminierten sie so gut es möglich war; diese Schwierigkeit ist noch nicht beseitigt.

Oft hat man eine Lösung von 0·01 norm. HCl + 0·09 norm. KCl als Standard verwendet. Die Ansichten über deren p_H gehen recht weit auseinander. W. M. CLARK[4]) gibt Werte, die zwischen 2·029 und 2·093 liegen. I. M. KOLTHOFF und W. BOSCH[5]) berechnen aus den Daten von SCATCHARD[6]) mit der Annahme, dass der Aktivitätskoeffi-

[1]) S. P. L. SÖRENSEN, Biochem. Ztschr. **21**, 131. 1909. [2]) Loc. cit. S. 153ff. [3]) LEWIS, BRIGHTON und SEBASTIAN, J. Amer. Chem. Soc. **39**, 2245. 1917. [4]) W. M. CLARK, The Determination of Hydrogen Ions. Baltimore 1928. [5]) I. M. KOLTHOFF und W. BOSCH, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **46**, 430. 1927. [6]) SCATCHARD, J. Amer. Chem. Soc. **47**, 641. 1925.

zient der Wasserstoffionen in 0·1 norm. HCl und in der genannten Lösung derselbe sei, den Wert 2·075, und schlagen vor, diesen Wert als Urmass der p_H-Messungen zu verwenden. Indessen ist die gemachte Annahme nicht exakt zutreffend.

Der höchste, von CLARK zitierte Wert, 2·093, rührt von LARSSON[1]) her. Dieser Wert wird nach einer vorläufigen Formel von N. BJERRUM hergeleitet, und stimmt zufälligerweise mit dem Resultat folgender Überlegungen überein:

GÜNTELBERG[2]) findet den mittleren Aktivitätskoeffizienten der Chlorwasserstoffsionen in 0·1 norm. HCl $f^{\pm}_{HCl} = 0{\cdot}7990$, dessen Logarithmus $-\log f^{\pm}_{HCl} = 0{\cdot}09745$. Denselben mittleren Aktivitätskoeffizienten der Ionen des HCl in 0·01 norm. $HCl + 0{\cdot}09$ norm. KCl bestimmt er zu $f^{\pm}_{HCl} = 0{\cdot}7849$, den Logarithmus $-\log f^{\pm}_{HCl} = 0{\cdot}1052$. Diese Messungen sind bei 20° ausgeführt. SCATCHARD[3]) findet bei 25° den Wert $f^{\pm}_{HCl} = 0{\cdot}801$ für 0·1 norm. Chlorwasserstoff. (Bei SCATCHARD finden sich auch Bestimmungen von RANDALL und VANSELOW samt älteren Bestimmungen von LEWIS und RANDALL.) Die Bestimmungen von GÜNTELBERG scheinen die genauesten zu sein; sie zeigen ausserdem, wie der mittlere Aktivitätskoeffizient der Ionen des Chlorwasserstoffs sich beim Zusatz der Alkalichloride ändert. — Für Kaliumchlorid findet SCATCHARD[4]) bei 25° den mittleren Koeffizienten $f^{\pm}_{KCl} = 0{\cdot}762$ oder $-\log f^{\pm}_{KCl} = 0{\cdot}1180$. Bei dieser Konzentration ist ja die DEBYE-HÜCKELsche Gleichung $-\log f = \log e \cdot \varepsilon^3 \frac{\sqrt{2\pi N}}{(10DkT)^{3/2}} \cdot \sqrt{\mu}$ nicht mehr völlig gültig; doch werden wir mangels besserer Kenntnis SCATCHARDS Wert nach der Temperaturabhängigkeit dieser Formel auf 20° reduzieren. In dieser Weise ergibt sich für 20° $-\log f^{\pm}_{KCl} = 0{\cdot}1171$.

Nun gilt es nach Definition

$$f^{+}_{H} \cdot f^{-}_{Cl} = (f^{\pm}_{HCl})^2; \quad f^{+}_{K} \cdot f^{-}_{Cl} = (f^{\pm}_{KCl})^2.$$

Wir werden jetzt die alte Annahme von MC INNES verwenden, dass in Chlorkalium $f^{+}_{K} = f^{-}_{Cl}$ sei, was durch die Gleichheit der beiden Ionen wahrscheinlich ist. (Natürlich ist diese Annahme nur für verdünnte Lösungen zu verwenden.) Weiter nehmen wir an, dass der Aktivitätskoeffizient des Chloridions f^{-}_{Cl} merklich derselbe in 0·1 norm. KCl und in 0·01 norm. $HCl + 0{\cdot}09$ norm. KCl sei. In dieser Weise erhalten wir

[1]) E. LARSSON, Z. anorgan. Chem. **125**, 281. 1922. [2]) GÜNTELBERG, Z. physikal. Chem. **123**, 199. 1926. [3]) SCATCHARD, J. Amer. Chem. Soc. **47**, 641. 1925. [4]) SCATCHART, J. Amer. Chem. Soc. **47**, 648. 1925.

schliesslich für die letztgenannte Lösung: $f_H^{\pm} = \frac{(f_{HCl}^{\pm})^2}{f_{KCl}^{\pm}}$, wo $f_{HCl}^{\pm}$ in dieser Lösung gemessen ist und $f_{KCl}^{\pm}$ in 0·1 norm. *KCl*. Es sind also einige Annahmen eingeführt, die zwar nicht völlig exakt sein können; die hierdurch eingeführten Fehler dürften jedoch nicht erheblich grösser als die Versuchsfehler sein. Setzen wir die oben angeführten Werte von GÜNTELBERG und SCATCHARD ein, ergibt sich für die betreffende Lösung: $-\log f_H^{\pm} = 2 \cdot 0{\cdot}1052 - 0{\cdot}1171 = 0{\cdot}093$. Das p_H der Lösung 0·01 norm. *HCl* + 0·09 norm. *KCl* ist also bei 20° gleich 2·093 zu setzen, ein Wert, dessen Fehler wohl einige Tausendstel betragen dürfte. Rund können wir den Wert 2·09 verwenden. — Bei andern Temperaturen rechnen wir den Aktivitätskoeffizienten dem DEBYEschen Koeffizient $\log e \cdot \varepsilon^3 \frac{\sqrt{2\pi N}}{(10DkT)^{3/2}}$ proportional um. Dieser beträgt bei 20° 0·501 und bei z. B. 50° 0·527. Somit ergibt sich das p_H jener Standardlösung bei 50° zu 2·098. Man kann also nicht das p_H einer Salzsäurelösung völlig unabhängig von der Temperatur annehmen.

SÖRENSEN verwendete, wie schon gesagt, Lösungen von Salzsäure und Chlornatrium als Standardlösungen. Einer solchen von 0·01 norm. *HCl* + 0·09 norm. *NaCl* gab er den Wert $p_H = 2{\cdot}038$. Nach GÜNTELBERG ist der mittlere Aktivitätskoeffizient der Ionen H^+ und Cl^- in dieser Lösung 0·7921, $-\log f^{\pm} = 0{\cdot}1012$. Für 0·1 norm. *NaCl* findet SCATCHARD[1]) $f^{\pm} = 0{\cdot}778$, $-\log f^{\pm} = 0{\cdot}1090$ oder für 20° umgerechnet 0·1035. Wahrscheinlich ist $-\log f_{Cl}^-$ für diese Temperatur in der SÖRENSEN-Lösung etwas minder als 0·1171, doch nicht minder als 0·1035 zu setzen. Wir bekommen so $-\log f_H^{\pm} = 2 \cdot 0{\cdot}1012 - 0{\cdot}1171 = 0{\cdot}0853$ oder etwas grösser. Zu dem Wert von SÖRENSEN ist also rund 0·05 zu addieren. Die p_H-Werte der SÖRENSENschen Standardlösungen sind also um diesen Betrag aufwärts zu verschieben.

Bei meinen unten zu beschreibenden elektrometrischen Messungen habe ich die genannte Lösung von 0·01 norm. *HCl* + 0·09 norm. *KCl* als Standard benutzt, indem ich eine Chinhydronelektrode in dieser Lösung als Normalelektrode verwendet habe. Diese Elektrode befand sich immer bei Zimmertemperatur, etwa 18°. Wenn eine Wasserstoffelektrode in dieselbe Lösung eingetaucht wird, ist deren Potential bezüglich der Chinhydronelektrode bekanntlich — 0·7044 Volt (BJERRUM), wenn der Wasserstoffdruck 1 Atm. beträgt. Dieses Potential entspricht also bei

[1]) SCATCHARD, J. Amer. Chem. Soc. **47**, 648. 1925.

18° das $p_H = 2{\cdot}093$. Für p_H-Messungen bei höherer Temperatur habe ich folgendermassen verfahren: Die Standardelektrode befand sich immer bei 18° und wurde mit einer Chlorkaliumbrücke mit der zu messenden Lösung verbunden, die sich bei 50° befand. Die Spannung der Wasserstoffelektrode in der Standardlösung war unter diesen Verhältnissen der Chinhydronelektrode gegenüber — 0·6876 Volt (Mittel aus fünf Bestimmungen: — 0·6876, — 0·6874, — 0·6878, — 0·6876, — 0·6876). Dieses Potential entspricht dann $p_H = 2{\cdot}098$. Der Faktor $\frac{RT}{F}$ ist bei dieser Temperatur 64·5 Millivolt. Es ist zu bemerken, dass obiges Potential für 1 Atm. Druck des feuchten Wasserstoffs gilt, oder 667·5 mm Wasserstoffdruck. Während der Messungen schwankte der Barometerstand zwischen 725 und 790 mm; die gemessenen Potentiale wurden immer zu 760 mm Druck feuchten Wasserstoffs korrigiert.

Es gilt für die Dissoziation einer Säure: $\frac{(h^+)\,(Ac^-)}{(HAc)} = K$, wo die Parenthesen die Aktivitäten bedeuten. Wenn wir Konzentrationen mit eingeklammerten Symbolen bezeichnen, ist in einer Mischung von einer schwachen Säure und deren Salz:

$$p_H = p_K + \log [Ac^-] : [HAc] + \log f^- : f,$$

wo f^- und f die Aktivitätskoeffizienten des Anions und der freien Säure bedeuten. Der Operator p bedeutet wie gewöhnlich — log, also $p_K = -\log K$. Will man die Dissoziationskonstante bestimmen, wird man p_H-Messungen bei verschiedenen Konzentrationen ausführen und diese Werte nach der Konzentration Null extrapolieren, wo f^- und f beide gleich eins sind. War dann das Verhältnis $[Ac^-] : [Ac] = 1$, ist der extrapolierte Wert sogleich p_K, d. h. $-\log K$. Als Fehlerquelle kommt vor allem das unbekannte Diffusionspotential in Betracht, wovon wir hier nicht reden wollen. Aber auch die Festlegung der p_H-Stufenleiter beeinflusst natürlich diese Bestimmung; wenn die verwendeten p_H-Werte diejenigen von Sörensen waren, soll nach obigem p_K mit 0·05 erhöht werden, d. h. die Konstante K selbst wäre mit 0·89 zu multiplizieren.

Der Begriff von den elektrolytischen Dissoziationskonstanten wurde von Wi. Ostwald eingeführt, und zwar auf Grund der konduktometrischen Erscheinungen. Für verdünnte schwache Säuren (und Basen) zeigte es sich, dass die molekulare Leitfähigkeit Λ der Formel entsprach:

$$\frac{(\Lambda : \Lambda_\infty)^2}{1 - \Lambda : \Lambda_\infty} \cdot c = K_l$$

wo Λ_∞ der Grenzwert der Λ für unendliche Verdünnung ist, d. h. wenn die totale Konzentration der Säure c sich Null nähert. Wir werden diese Grösse K_l die „konduktometrische Dissoziationskonstante" nennen.

Diese Konstanten scheinen recht gut mit den elektrometrischen Dissoziationskonstanten überein zu stimmen, wenn man die SÖRENSENsche p_H-Leiter verwendet. Wenigstens ist dies der Fall bei Essigsäure. So finden NOYES, KATO und SOSMAN[1]) für diese Säure konduktometrisch zwischen $c = 0{\cdot}3 - 0{\cdot}01$ $K = 1{\cdot}82 \cdot 10^{-5}$ oder $p_K = 4{\cdot}74$, was auch aus elektrometrischen Messungen in Acetatpuffern folgt. Wenn wir aber den letzteren Wert auf 4·79 erhöhen, ist die Übereinstimmung nicht mehr so gut. Für die elektrometrische Bestimmung wurde schon eine Fehlerquelle erwähnt, das Diffusionspotential, aber auch die konduktometrische Dissoziationskonstante muss korrigiert werden, um aus ihr die wirkliche, thermodynamisch definierte Konstante zu erhalten.

Wir nennen den Dissoziationsgrad der Säure a. Diese Grösse kann leicht bestimmt werden, wenn z. B. die Säure gefärbt ist und nicht ihr Anion oder umgekehrt. c bedeute die totale Säurekonzentration. Dann ist $\Lambda = \Lambda_\infty \cdot a \cdot f_l$, wo f_l der Leitungsvermögenskoeffizient (nach DEBYE-HÜCKEL) ist. (Bei starken Elektrolyten, die vollständig dissoziiert sind, gilt ja $\Lambda = \Lambda_\infty \cdot f_l$.) Mit diesen Bezeichnungen nimmt OSTWALDS Verdünnungsgesetz das Aussehen an:

$$\frac{a^2 f_l^2 \cdot c}{1 - a f_l} = K_l.$$

Die thermodynamische Konstante ist aber

$$\frac{a^2 f_+ f_- \cdot c}{(1-a) f_{HAc}} = K.$$

wo f_+ und f_- die Aktivitätskoeffizienten des Wasserstoffions bzw. Säureanions sind. Der Aktivitätskoeffizient der freien Säure kann gleich 1 gesetzt werden. Nun ist in verdünnten Lösungen schwacher Säuren die Ionenstärke sehr klein und f_l daher sehr nahe 1 und übrigens a klein. Wir können dann mit hinreichender Genauigkeit schreiben:

$$\frac{K_l}{K} = \frac{f_l^2}{f_+ f_-}.$$

Die konduktometrische Dissoziationskonstante soll also mit $\left(\frac{f_{+-}}{f_l}\right)^2$ multipliziert werden und wir wollen diese Grösse abschätzen.

[1]) NOYES, KATO und SOSMAN, Z. physikal. Chem. **73**, 1. 1910.

Nach DEBYE und HÜCKEL ist $-\log f_{+-} = 0{\cdot}5\sqrt{\mu}$, was auch experimentell sicher ist. f_l ist schwieriger zu schätzen. Bei Essigsäure z. B. können wir diese Grösse nicht direkt bestimmen; das ist nur bei starken Elektrolyten möglich. Nach Angaben von NOYES gilt (siehe LANDOLT-BÖRNSTEIN, Ergänzungsbd.) für Salzsäure $-\log f_l = 0{\cdot}10\sqrt{\mu}$, für Salpetersäure $0{\cdot}15\sqrt{\mu}$ und für Alkalisalze etwa $0{\cdot}3\sqrt{\mu}$. Weil die Leitung hauptsächlich durch die Wasserstoffionen erfolgt, ist es wohl angemessen, die Essigsäure mit den starken Säuren zu vergleichen. Dann wird der Logarithmus des Korrektionsfaktors höchstens $0{\cdot}8\sqrt{\mu}$. Wir werden in dieser Weise die Messungen von NOYES, KATO und SOSMAN[1]) korrigieren. Die zwei ersten Kolumnen der folgenden Tabelle enthalten die zitierten Angaben, dann folgen Ionenstärke μ, p_{K_l}, der Korrektion $0{\cdot}8\sqrt{\mu}$ und schliesslich der korrigierte Wert p_K.

Korrektion von konduktometrischen Dissoziationskonstanten.

c	$10^7 K_l$	μ	p_{K_l}	$0{\cdot}8\sqrt{\mu}$	p_K korr.
0·01	182	0·00043	4·740	0·017	4·757
0·03	185	0·00074	4·733	0·022	4·755
0·10	183	0·00135	4·737	0·029	4·766
0·30	180	0·00234	4·744	0·039	4·783

Wir finden also, dass in diesem Fall der Korrektion für die verdünntesten Lösungen etwa 0·02 ist und das p_K wird auf 4·76 erhöht. Bei konzentrierteren Lösungen kommen noch andre Komplikationen hinzu.

Bei stärkeren Säuren, in deren Lösungen die Ionenstärke grössere Beträge annimmt, wird die Korrektion noch grösser.

Allerdings ist noch die Differenz zwischen 4·76 und dem elektrometrischen Wert 4·79 zu erklären. Ein Diffusionspotential von weniger als 2 Millivolt ist hierzu hinreichend.

Das Ionenprodukt des Wassers. In diesem Zusammenhange sei es erlaubt, die verschiedenen Bestimmungen dieser wichtigen Dissoziationskonstante zu betrachten. Sie ist von mehreren Autoren untersucht unter Verwendung verschiedener Methoden. So sind Hydrolysemessungen zur Verwendung gekommen und vor allem die elektrometrische Methode mit Säure-Alkaliketten. KOHLRAUSCH und HEYD-

[1]) NOYES, KATO und SOSMAN, Z. physikal. Chem. **73**, 1. 1910.

WEILLER[1]) fanden durch Leitfähigkeitsmessungen an äusserst sorgfältig gereinigtem Wasser bei 18° den Wert $p_{K_w} = -\log K_w = 14{\cdot}23$, einen Wert von K_w, der bedeutend kleiner ist als die auf andern Wegen gefundenen. Von diesen andern Bestimmungen sagen LEWIS und RANDALL[2]): „All of the other methods which have been used for determining this important dissociation constant have been subject to errors of at least 15 or 20 percent in the method of calculation alone." Die verschiedenen Verfasser haben nämlich nicht die Aktivitätskoeffizienten berücksichtigt, sondern diesen gleich eins gesetzt, oder — bestenfalls — mit den alten konduktometrischen „Dissoziationsgraden" von ARRHENIUS gerechnet. Solche sind die vielverbreiteten Daten von MICHAELIS. Diese haben neuerdings in den LANDOLT-BÖRNSTEIN-Ergänzungsband 1927 Eingang gefunden und werden dadurch eine weitere Verbreitung finden. Deshalb will ich die Aufmerksamkeit auf eine Formel von LEWIS und RANDALL[2]) richten, die unter Berücksichtigung von den Aktivitätskoeffizienten aus Messungen von LORENZ und BÖHI; LEWIS; LEWIS, BRIGHTON und SEBASTIAN und (für die Temperaturabhängigkeit) WÖRMANN berechnet ist, und zwar dadurch, dass ich hiermit eine Tabelle gebe, die auf Grund der genannten Formel die Werte des p_{K_w} für verschiedene Temperaturen zwischen 0° und 50° ausgerechnet enthält. — Bis die von LEWIS und RANDALL skizzierte Bestimmung von K_w auf elektrometrischem Wege ohne Anwesenheit von Diffusionspotentialen ausgeführt worden ist, dürften diese Daten die zur Zeit sichersten Werte von p_{K_w} darstellen.

Tabelle 1. Das Ionenprodukt des Wassers (berechnet nach LEWIS und RANDALL).

t	p_{K_w}	t	p_{K_w}
		21	14·13
0	14·94	22	14·10
5	14·73	23	14·06
10	14·53	24	14·03
15	14·35	25	14·00
16	14·31	30	13·84
17	14·27	35	13·69
18	14·24	40	13·55
19	14·20	45	13·41
20	14·17	50	13·27

[1]) KOHLRAUSCH u. HEYDWEILLER, Ann. Physik (4) 28. 503. 1909. [2]) LEWIS und RANDALL, Thermodynamics. New York 1923, S. 487.

Auch in der neuen Auflage von W. M. Clark, The Determination of Hydrogen Ions [1]) ist der Wert von Lewis und Randall nur erwähnt, während die Tabelle von Michaelis abgedruckt wird.

Lewis und Randall sagen über den Wert für 25° $K_w = 1{\cdot}005 \cdot 10^{-14}$ folgendes: „Our value is still subject to an uncertainty of perhaps 2 or 3 percent, owing to the liquid potentials in the cells which were employed in this determination". — Anfang und Ende der Tabelle sind natürlich weniger sicher.

5. Bestimmung einiger Dissoziationskonstanten und Aktivitätskoeffizienten.

Für die Berechnung der unten zu beschreibenden kinetischen Versuche in saurer und neutraler Lösung ist die Kenntnis derDissoziationskonstanten und Aktivitätskoeffizienten der anwesenden Stoffe notwendig. Weil die Ionen der Monobrombernsteinsäure, besonders das doppelt geladene, schnell zerfallen, habe ich nur die erste Dissoziationskonstante dieser Säure elektrometrisch bestimmt; die zweite wurde aus den Ergebnissen der kinetischen Versuche hergeleitet. Die Aktivitätskoeffizienten der Bromsuccinationen wurden auch nicht bestimmt. Man kann aber annehmen, dass sie durch diejenigen der Bernsteinsäure ersetzt werden können (wenigstens in verdünnter Lösung), weil diese Säuren so ähnlich sind. Also wurden die Aktivitätskoeffizienten der Bernsteinsäureionen elektrometrisch bestimmt. Weiter wurden die Acetationen und primären Phthalationen gemessen, die ich als Pufferstoffe verwendete.

Fumarsäure scheint vom Wasserstoff an der Platinelektrode schnell reduziert zu werden; jedenfalls zeigten sich Störungen bei einem Versuch, p_H in Fumaratpuffer mit der Wasserstoffelektrode zu messen.

Bei den p_H-Messungen kam meistens die Wasserstoffelektrode zur Verwendung. Wie schon erwähnt, war die Standardelektrode eine Chinhydronelektrode in 0·01 norm. HCl + 0·09 norm. KCl bei 18°, deren p_H gleich 2·093 gesetzt wurde. Sie wurde mit 3·5 norm. KCl mit der zu messenden 50°-igen Lösung verbunden. In mehreren Fällen wurde auch 1·75 norm. KCl-Lösung verwendet; diese zwei Zwischenlösungen gaben innerhalb der Messgenauigkeit immer denselben Wert. Die Messgenauigkeit der verwendeten Apparatur betrug doch nur 0·2 Millivolt; der letzten Stelle der aufgeführten p_H-Daten ist daher

[1]) W. M. Clark, The Determination of Hydrogen Ions, 3rd Edition. Baltimore 1928.

nur geringes Gewicht beizulegen. Die Messungen wurden immer zum Barometerstand 760 mm korrigiert, dagegen wurde nicht für den Dampfdruck des Wassers korrigiert, weil diese Korrektion für alle Messungen bei derselben Temperatur dieselbe ist und daher fortfällt. Als Ausgangspunkt für die p_H-Berechnung diente der Wert — 0·6876 Volt für die Wasserstoffelektrode in der obigen Standardlösung bei 50°, wo deren p_H, wie schon erwähnt, gleich 2·098 gesetzt wurde.

Die Messungen an der Bernsteinsäure wurden in der beschriebenen Weise an Lösungen ausgeführt, die zu $^1/_4$ und $^3/_4$ mit *NaOH* neutralisiert waren und zwar wurden Lösungen von verschiedenen Konzentrationen gemessen, damit auf die Konzentration Null extrapoliert werden konnte.

Die Zahlen *a* der Tabellen 2 und 3 sind die halbe Molarität der totalen Bernsteinsäure (ausser bei den zwei ersten Versuchen der Tabelle 2). Die Zahlen in diesen ersten Kolumnen sind also nahe den betreffenden Ionenstärken; nur ungefähr, weil die beiden Dissoziationskonstanten so nahe gleich sind, dass wir hierfür eine Korrektur einführen müssen. (Die zwei ersten Versuche der Tabelle 2 haben dieselbe Succinatmenge wie die neunten bis zwölften Versuche, also 0·10, aber dazu 0·35 norm. Kaliumchlorid. Die Ionenstärke wird daher nahe 0·4.) In der zweiten Kolumne werden die p_H, auf den oben genannten Standard bezogen, gegeben. Wie erwähnt, sind die Tausendstel gar nicht genau.

Diese Messungen werden wie folgt berechnet:

Es gilt $$\frac{(h^+)\,(HSu^-)}{(H_2Su)} = K_1 \quad \text{und} \quad \frac{(h^+)\,(Su^{--})}{(HSu^-)} = K_2, \tag{1}$$

wo die eingeklammerten Symbole die Aktivitäten bedeuten. Setzen wir statt deren die Konzentrationen der Säure und der Anionen ein (aber behalten die Wasserstoffionaktivität)

$$\frac{(h^+)\cdot HSu^-}{H_2Su} = k_1 \quad \text{und} \quad \frac{(h^+)\cdot Su^{--}}{HSu^-} = k_2, \tag{2}$$

bekommen wir die „apparenten Dissoziationskonstanten" k_1 und k_2, von denen gilt:

$$K_1 = k_1 \cdot \frac{f'}{f} \quad \text{und} \quad K_2 = k_2 \cdot \frac{f''}{f'} \tag{3}$$

wo die Aktivitätskoeffizienten *f* ihren Indizierungen nach zu den verschieden geladenen Bernsteinsäuremolekülen gehören. Diese „apparenten" Konstanten sind also in verdünnten Lösungen Funktionen der Ionenstärke der Lösung.

Es gilt mit leicht verständlichen Bezeichnungen:

$$\left.\begin{array}{c} \text{für die Versuche in Tabelle 2.} \\ Na^+ = a,\ H_2Su + HSu^- + Su^{--} = 2a, \\ HSu^- + 2Su^{--} = a,\ H_2Su - Su^{--} = a, \\ \text{für die Versuche in Tabelle 3.} \\ Na^+ = 3a,\ H_2Su + HSu^- + Su^{--} = 2a, \\ HSu^- + 2H_2Su = a,\ Su^{--} - H_2Su = a. \end{array}\right\} \quad (4)$$

Aus den gemessenen Wasserstoffionaktivitäten ergeben sich hieraus die apparenten Dissoziationskonstanten:

$$k_1 = h_1 \cdot \frac{a - 2Su^{--}}{a + Su^{--}} \qquad k_2 = h_2 \cdot \frac{a + H_2Su}{a - 2H_2Su}. \quad (5)$$

Weiter ist $\frac{H_2Su \cdot Su^{--}}{[HSu^-]^2} = \frac{k_2}{k_1}$, was geschrieben werden kann:

$$\frac{(a + Su^{--}) \cdot Su^{--}}{(a - 2Su^{--})^2} = \frac{k_2}{k_1} \quad \text{oder} \quad \frac{H_2Su \cdot (a + H_2Su)}{(a - 2H_2Su)^2} = \frac{k_2}{k_1}. \quad (6)$$

Diese Gleichungen löst man am einfachsten durch Annäherung. Wir entnehmen den Tabellen Versuche, die bei gleichen Ionenstärken ausgeführt sind. So wurde für die Ionenstärke 0·4 gefunden $p\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = 1{\cdot}318 = 5{\cdot}242 - 3{\cdot}924$. ($p$ bedeutet $-\log$.) $p\left(\frac{k_2}{k_1}\right)$ ist etwas kleiner, sagen wir 1·18. Dann berechnen wir $\frac{Su^{--}}{a}$ im Versuch der Tabelle 2 und $\frac{H_2Su}{a}$ im Versuch der Tabelle 3, die ja gleich sind, und zwar aus Gleichung (6) durch Probieren auf dem Rechenstab. Das Resultat ist 0·051. Jetzt wird nach den Gleichungen (5) $p\left(\frac{k_1}{h_1}\right) = p\left(\frac{h_2}{k_2}\right)$ berechnet, und zwar wird dies 0·068. Dann wird $p\left(\frac{k_2}{k_1}\right)$ verbessert: $1{\cdot}318 - 2 \cdot 0{\cdot}068 = 1{\cdot}182$. Mit diesem Wert wird die ganze Rechnung wiederholt; jetzt ergibt sich $p\left(\frac{k_1}{h_1}\right) = 0{\cdot}067$. Wären wir von einem schlechteren Wert von $p\left(\frac{k_2}{k_1}\right)$ ausgegangen, hätte doch das Verfahren schnell konvergiert. In den Tabellen ist der Wert 0·067 verwendet.

Für die korrespondierenden Versuche mit der Ionenstärke 0·05 berechnet sich in ähnlicher Weise $p\left(\frac{k_1}{h_1}\right) = p\left(\frac{h_2}{k_2}\right) = 0{\cdot}050$. Für die übrigen Versuche habe ich einfach diese Korrektion interpoliert, und zwar

der Quadratwurzel der Ionenstärke proportional. In dieser Weise sind in den Tabellen 2 und 3 aus den Zahlen p_H die Zahlen pk erhalten.

Tabelle 2. Erste Dissoziation der Bernsteinsäure (50°).

a	p_H	pk_1	μ	$pk_1 + B\sqrt{\mu}$	pk_1 interp.	diff.
0·4	3·920	3·987	0·402	4·321	3·990	− 3
0·4	3·927	3·994	0·402	4·328	3·990	+ 4
0·2	3·974	4·033	0·209	4·274	4·032	+ 1
0·2	3·971	4·030	0·209	4·261	4·032	− 2
0·2	3·965	4·024	0·209	4·265	4·032	− 8
0·1	4·018	4·072	0·104	4·242	4·076	− 4
0·1	4·028	4·082	0·104	4·252	4·076	+ 6
0·1	4·032	4·086	0·104	4·256	4·076	+10
0·05	4·058	4·108	0·052	4·227	4·113	− 5
0·05	4·062	4·112	0·052	4·231	4·113	− 1
0·05	4·056	4·106	0·052	4·225	4·113	− 7
0·05	4·064	4·114	0·052	4·233	4·113	+ 1
0·025	4·098	4·145	0·026	4·230	4·141	+ 4
0·02	4·103	4·150	0·021	4·226	4·148	+ 2
0·01	4·124	4·169	0·010	4·222	4·169	0

Tabelle 3. Zweite Dissoziation der Bernsteinsäure (50°).

$4a$	p_H	pk_2	μ	$pk_2 + 3B\sqrt{\mu}$	pk_2 interp.	diff.
0·4	5·244	5·177	0·405	6·183	5·170	+ 7
0·4	5·240	5·173	0·405	6·179	5·170	+ 3
0·2	5·348	5·289	0·202	6·000	5·293	− 4
0·2	5·347	5·288	0·202	5·999	5·293	− 5
0·1	5·431	5·377	0·101	5·879	5·380	− 3
0·1	5·438	5·384	0·101	5·888	5·380	+ 8
0·1	5·444	5·390	0·101	5·892	5·380	+10
0·05	5·508	5·458	0·0505	5·813	5·456	+ 2
0·05	5·509	5·459	0·0505	5·814	5·456	+ 3
0·025	5·561	5·514	0·025	5·764	5·522	− 8
0·02	5·588	5·541	0·020	5·765	5·541	0

Tabelle 4. Dissoziation der Essigsäure (50°).

μ	p_H	$p_H + B\sqrt{\mu}$	p_H interp.	diff.
0·2	4·633	4·869	4·630	+ 3
0·2	4·628	4·864	4·630	− 2
0·1	4·658	4·825	4·659	− 1
0·1	4·659	4·826	4·659	0
0·05	4·688	4·806	4·689	− 1
0·04	4·697	4·802	4·699	− 2
0·02	4·725	4·790	4·721	+ 4
0·01	4·739	4·792	4·739	0
0·01	4·733	4·786	4·739	− 6
0·005	4·759	4·796	4·753	+ 6

Nachdem in dieser Weise die Menge doppelt geladenen Succinations bei den Versuchen der Tabelle 2 und die Menge freier Säure in den Versuchen der Tabelle 3 geschätzt wurde, konnte die genaue Ionenstärke berechnet und in den vierten Kolumnen eingetragen werden.

Aus diesen apparenten Dissoziationskonstanten k wurden die wirklichen Dissoziationskonstanten K durch Extrapolation nach der Ionenstärke Null erhalten und zwar geschah diese graphisch nach der Methode von HITCHCOCK[1]).

Diese Methode gibt die Extrapolation viel bequemer und sicherer als die frühere Methode, wenn man das Potential oder p_H als Ordinate gegen die Quadratwurzel der Ionenstärke als Abszisse auftrug. Die Methode ist auf der DEBYE-HÜCKELschen Elektrolyttheorie begründet. Die Formeln für $-\log f$ lassen sich nach Potenzen von $\mu^{1/2}$ entwickeln:

$$-\log f = z^2 B\mu^{1/2} + C\mu + D\mu^{1\,1/2} + \cdots$$

wo z die Ladung des betreffenden Ions und $B = \log e \cdot \frac{\varepsilon^3}{(DkT)^{3/2}} \sqrt{\frac{2\pi N}{1000}}$, was bei 20° in Wasser 0·501 und bei 50° 0·527 ist. Bei der Bestimmung von K_1 werden wir dann zu den Werten pk_1 die Grösse $0{\cdot}527\sqrt{\mu}$ addieren. Diese Summe, die sich in der fünften Kolumne befindet, ist einer nahe linearen Funktion von der Ionenstärke und wird als Ordinate gegen die Ionenstärke selbst als Abszisse aufgetragen. Dies bewirkt, dass nahe Null viele Punkte fallen, und die Extrapolation ist leicht und sicher ausführbar. Die pk_1-Werte der Tabelle 2 liessen sich durch die Interpolationsformel $pk_1 = 4{\cdot}219 - 0{\cdot}527\sqrt{\mu} + 0{\cdot}26\mu$ darstellen; die nach dieser Formel ausgerechneten Werte finden sich in der sechsten Kolumne. Die Differenzen gegen die gemessenen Werte sind unregelmässig und innerhalb der Versuchsfehler. Die erste Dissoziationskonstante der Bernsteinsäure ist somit $p_{K_1} = 4{\cdot}219$ bei 50°. Die Aktivitätskoeffizienten der primären Succinationen berechnen sich nach der Formel $-\log \frac{f^-}{f} = 0{\cdot}527\sqrt{\mu} - 0{\cdot}26\mu$. Wenn wir den Koeffizienten der freien Säure $=1$ setzen, wird dieser Ausdruck auch $-\log f^-$ darstellen. Bekanntlich ist der Koeffizient bei grösseren Ionenstärken von der Art der übrigen in der Lösung befindlichen Ionen abhängig; für gröbere Rechnungen wird man hiervon absehen und die obige Formel wird verwendet, um die Angaben der Tabellen 6 und 7 zu erhalten. Diese Aktivitätskoeffizienten gelten also zunächst für 50°; für Zimmer-

[1]) D. I. HITCHCOCK, J. Amer. Chem. Soc. **50**, 2076. 1928.

temperatur kann man sich wohl dadurch eine Orientierung verschaffen, dass man die $\log f$ mit $\frac{0{\cdot}501}{0{\cdot}527}$ multipliziert.

Wenn wir dieselbe Methode für Extrapolation der Messungen an der zweiten Dissoziation verwenden wollen, ist zu beachten, dass nach DEBYE-HÜCKEL

$$-\log\frac{f^{--}}{f^{-}} = (2^2 - 1^2)\,B\sqrt{\mu} + \cdots$$

zu setzen ist. Also wird $3\,B\sqrt{\mu}$ zu den Zahlen pk_2 der Tabelle 3 addiert. Weil der Koeffizient von μ in obiger Reihenentwicklung recht gross ist, wird vorteilhaft noch z. B. $1{\cdot}5\ \mu$ subtrahiert, ehe die graphische Extrapolation stattfindet. Abszisse ist auch jetzt die Ionenstärke. Hier bekommt man nicht mehr innerhalb des untersuchten Gebietes eine Gerade, wie vorhin, sondern eine Parabel. Als Interpolationsformel ergab sich $pk_2 = 5{\cdot}733 - 1{\cdot}581\sqrt{\mu} + 1{\cdot}60\,\mu - 1{\cdot}25\,\mu^2$.

Die letzte Kolumne der Tabelle zeigt die Übereinstimmung mit den Messungen. Die zweite Dissoziationskonstante der Bernsteinsäure ist also bei 50° $p_{K_2} = 5{\cdot}733$ und es ist

$$-\log\frac{f^{--}}{f^{-}} = 1{\cdot}581\sqrt{\mu} - 1{\cdot}60\,\mu + 1{\cdot}25\,\mu^2.$$

Diese Grösse ist für verschiedene Ionenstärken berechnet und in der Tabelle 6 angegeben.

Jetzt können wir auch den Aktivitätskoeffizienten der doppelt geladenen Succinationen berechnen, dieser wird

$$-\log f^{--} = 2{\cdot}108\sqrt{\mu} - 1{\cdot}86\,\mu + 1{\cdot}25\,\mu^2.$$

Die Tabellen 6 und 7 enthalten diesen Koeffizienten für verschiedene Ionenstärken ausgerechnet. Auch hier ist natürlich zu beachten, dass fremde Ionen die Koeffizienten erheblich ändern können.

Nachdem in dieser Weise die beiden Dissoziationen der Bernsteinsäure bei 50° gemessen waren, wurden ein paar Versuche gemacht, um die erste Dissoziationskonstante bei 19° zu bestimmen. Zwei Lösungen mit der Ionenstärke 0·05 wurden bei 18·7° gemessen und deren $p_H = 4{\cdot}067$ und 4·076 gefunden. Das Mittel ist 4·072. Die vier Versuche aus Tabelle 2 mit dieser Ionenstärke haben im Mittel (aus dem interpolierten Wert berechnet) $p_H = 4{\cdot}063$. Nun ist $-\log f^{-}$ bei 50° 0·106; bei 19° werden wir rund $0{\cdot}106 \cdot \frac{0{\cdot}500}{0{\cdot}527} = 0{\cdot}100$ annehmen. Dann ergibt sich die p_{K_1} bei 18·7° zu

$$p_{K_1} = 4{\cdot}219 + (4{\cdot}072 - 4{\cdot}063) - (0{\cdot}106 - 0{\cdot}100) = 4{\cdot}222.$$

Der Temperaturkoeffizient der Ionisation ist also innerhalb der Versuchsfehler verschwindend klein.

In derselben Weise wurden Essigsäure-Acetatmischungen gemessen. Das Ergebnis ist in Tabelle 4 wiedergegeben. Hier fällt die Komplikation, die von der zweiten Ionisation herrührt, weg, und es gilt einfach $p_H = p_K + \log \frac{f^-}{f}$. Die Extrapolation nach der Konzentration Null geschieht natürlich, wie früher, durch Addition von $0{\cdot}527\sqrt{\mu}$ und Auftragen der so erhaltenen Grössen gegen die Ionenstärke. Auch hier kann man die Versuchsdaten mit einer Geraden darstellen und zwar wird $p_H = 4{\cdot}788 - 0{\cdot}527\sqrt{\mu} + 0{\cdot}39\,\mu$. Die Dissoziationskonstante ergibt sich also zu $p_K = 4{\cdot}788$. Über die Fehlerquellen in dieser Bestimmung ist schon früher eine Auseinandersetzung gegeben (S. 60). — Der Aktivitätskoeffizient ist $-\log \frac{f^-}{f} = 0{\cdot}527\sqrt{\mu} - 0{\cdot}39\,\mu$, und die Tabellen 6 und 7 geben ausgerechnete Werte.

Eine Lösung mit der Ionenstärke 0·1 wurde auch bei 20° gemessen und ihr $p_H = 4{\cdot}666$ gefunden. Aus der Tabelle findet man für 50° den Wert $p_H = 4{\cdot}659$ und der Aktivitätskoeffizient 0·128. Für 20° kann man den letzteren zu 0·121 schätzen. Dann wird für 20°

$$p_K = 4{\cdot}788 + (4{\cdot}666 - 4{\cdot}659) - (0{\cdot}128 - 0{\cdot}121) = 4{\cdot}788.$$

oder die Ionisation der Essigsäure ist von der Temperatur in diesem Gebiet unabhängig.

Dann wurde die erste Dissoziationskonstante der Monobrombernsteinsäure gemessen. Weil ihre Ionen ziemlich schnell zerfallen und dabei Bromwasserstoff, also eine Mineralsäure, sich bildet, wurde die Messung nur bei 19° durchgeführt und um der schnellen Ausführung der Messung wegen nicht die Wasserstoffelektrode, sondern die Chinhydronelektrode verwendet. Es wurden 0·10 norm. Lösungen verwendet, die zu $^1/_4$ mit Natriumhydrat neutralisiert waren; ihre Ionenstärke betrug also etwa 0·05. Ihre p_H waren 2·617 und 2·628 oder im Mittel 2·623.

Hier kommt eine andre Korrektion in Betracht. Die Konzentrationen der freien Säure und der primären Ionen sind hier nicht gleich, auch wenn wir von den doppelt geladenen Ionen absehen. Die Wasserstoffionenaktivität ist $10^{-2{\cdot}623} = 0{\cdot}0024$, ihre Konzentration kann zu etwa 0·0029 geschätzt werden. Dann ist der Elektroneutralität wegen die Konzentration der Bromsuccinationen 0·0529 und die der freien Säure 0·471. Wären in der Lösung diese Konzentrationen gleich,

sollte das p_H um $\log \frac{0{\cdot}529}{0{\cdot}471} = 0{\cdot}050$ weniger sein, oder $2{\cdot}623 - 0{\cdot}050 = 2{\cdot}573$ betragen.

Wir werden später sehen, dass die zweite Dissoziationskonstante $p_{K_2} = 4{\cdot}69$ beträgt. Hieraus berechnet sich die bei der Bernsteinsäure ausführlich besprochene Korrektion zu 0·013, so dass die apparente erste Dissoziationskonstante $pk_1 = 2{\cdot}586$ beträgt. Die Ionenstärke ist 0·0529; der Aktivitätskoeffizient der Bromsuccinationen werden wir gleich demjenigen der Succinationen setzen, oder bei 19° gleich 0·102. Die erste Dissoziationskonstante ergibt sich also für 19° zu $p_{K_1} = 2{\cdot}688$. Wir nehmen weiter an, dass der Temperaturkoeffizient der Ionisation der gleiche sowohl für Bernsteinsäure als ihr Monobromderivat sei, d. h. sehr klein. Dies gibt endlich für 50° den Wert $p_{K_1} = 2{\cdot}685$.

Die zweite Dissoziationskonstante der Monobrombernsteinsäure ist wegen des sehr schnellen Zerfalls der sekundären Ionen nicht elektrometrisch zu bestimmen. Ihr Wert wird später aus den kinetischen Messungen hergeleitet.

Weiter wurden einige Messungen an primärem Phthalat ausgeführt. Die Phthalsäurelösungen waren zu $^1/_4$ mit Natriumhydroxyd neutralisiert; die Messungsergebnisse finden sich in den zwei ersten Kolumnen der Tabelle 5. In der dritten Kolumne stehen die Korrektionen wegen der Wasserstoffionenkonzentration der Lösung. Diese ist etwa 0·001 und erhöht auch die Ionenstärke um diesen Betrag. Die Korrektion wegen der zweiten Dissoziation beträgt 0·006; in der vierten Kolumne stehen die pk_1, in diesen zwei Richtungen hin korrigiert. Jetzt wird die Extrapolation vorgenommen und liefert das Resultat $p_{K_1} = 2{\cdot}996$. Die pk_1 sind mit der Interpolationsformel $pk_1 = 2{\cdot}996 - 0{\cdot}527\sqrt{\mu} + 0{\cdot}45\mu$ auszudrücken. Die Aktivitätskoeffizienten sind in den Tabellen 6 und 7 berechnet.

Schliesslich seien einige Daten über die zweite Dissoziation der Schwefelsäure gegeben. Gemessen wurden 0·10 mol. Lösungen von Schwefelsäure, die zu $^3/_4$ und $^9/_{10}$ mit Natron neutralisiert waren. Verdünntere Lösungen waren nicht gut zu messen, besonders wenn der Wasserstoffstrom langsam war. Keine definierten Potentialen waren dann zu erhalten, die Elektrode erschien „vergiftet". Vielleicht sind diese Störungen durch Reduktion der Schwefelsäure vom Wasserstoff an der Platinelektrode verursacht. Die angegebenen Messungen erfolgten mit schnellem Wasserstoffstrom und die Potentiale waren völlig stabil. So wurde bei 50° erhalten:

Lösung zu $^3/_4$ neutralisiert: $p_H = 1{\cdot}934$. Die Ionenkonzentrationen sind: $Na^+ = 0{\cdot}15$, h^+ etwa 0·014, und somit $\log \frac{SO_4^{--}}{HSO_4^-} = 0{\cdot}25$. Die apparente Dissoziationskonstante ist somit $pk_2 = 1{\cdot}68$, die Ionenstärke ist 0·23.

Lösung zu $^9/_{10}$ neutralisiert: $p_H = 2{\cdot}431$. Die Ionenkonzentrationen sind $Na^+ = 0{\cdot}18$, h^+ etwa 0·005. Log $\frac{SO_4^{--}}{HSO_4^-} = 0{\cdot}75$. Wir finden also auch hier die apparente Konstante 1·68, jetzt für eine Ionenstärke von 0·27. Wegen der Unsicherheit bei der Abschätzung des Aktivitätskoeffizienten der Wasserstoffionen kann die Bestimmung leicht unsicher sein. — Nachteil bei Verwendung dieses Sulfatpuffers ist seine grosse Ionenstärke.

Tabelle 5. Erste Dissoziation der Phthalsäure (50°).

Na^+	p_H	$\log \frac{HPh^-}{H_2Ph}$	pk_1	$pk_1 + B\sqrt{\mu}$	pk_1 interp.	diff.
0·10	2·879	0·013	2·872	3·039	2·874	− 2
0·10	2·882	0·013	2·875	3·042	2·874	+ 1
0·05	2·916	0·025	2·897	3·016	2·900	− 3
0·05	2·923	0·025	2·904	3·023	2·900	+ 4
0·025	2·957	0·045	2·918	3·003	2·922	− 4
0·025	2·965	0·045	2·926	3·011	2·922	+ 4

Tabelle 6. Aktivitätskoeffizientlogarithmen einiger organischer Anionen (50°).

Anion	Ionenstärke					
	0·01	0·02	0·05	0·10	0·20	0·40
Primäre Succinat . . .	0·050	0·069	0·105	0·141	0·184	0·229
Sekundäre Succinat. .	0·192	0·261	0·382	0·494	0·620	0·789
$-\log \frac{f^{--}}{f^-}$ der obigen	0·142	0·192	0·277	0·353	0·436	0·560
Acetat	0·049	0·067	0·098	0·128	0·158	—
Primäre Phthalat . . .	0·048	0·066	0·096	0·122	—	—

Tabelle 7. Aktivitätskoeffizienten einiger organischer Anionen (50°).

Anion	Ionenstärke					
	0·01	0·02	0·05	0·10	0·20	0·40
Primäre Succinat · . .	0·89	0·85	0·78	0·72	0·65	0·59
Sekundäre Succinat .	0·64	0·55	0·41	0·32	0·24	0·16
Acetat.	0·89	0·86	0·80	0·74	0·69	—
Primäre Phthalat . . .	0·89	0·86	0·80	0·75	—	—

Zusammenfassung siehe S. 131!

Studien über Brombernsteinsäure. II.

Zersetzung der Brombernsteinsäure und Acetessigsäure in wässerigen Lösungen.

Von

Arne Ölander.

(Aus dem allgemeinen Chemischen Laboratorium der Universität Stockholm.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 21. 7. 29.)

Die Zersetzung der Brombernsteinsäure in alkalischer Lösung; primärer kinetischer Salzeffekt (Kationkatalyse), S. 73. — Über die Keton- und Säurespaltung der Acetessigsäure in stark alkalischen Lösungen, S. 85. — Die Zersetzung der Brombernsteinsäure in neutralen und sauren verdünnten Lösungen, S. 89. — Die Zersetzung der Brombernsteinsäure in konzentrierteren Lösungen und die Bildung von Fumarsäure, S. 110.

6. Die Zersetzung der Brombernsteinsäure in alkalischer Lösung.

Ich erwähnte schon in der Einleitung (S. 50), dass Hj. Johansson[1]) die Zersetzung der Brombernsteinsäure in alkalischer Lösung klarlegte. Weil Zawidzki und Wyczałkowska[2]) meinen, dass es Johansson nicht gelungen sei, „die Zeitgesetze der betreffenden Reaktionen einwandfrei festzustellen", sei hervorgehoben, dass Johansson zeigte, dass diese Zersetzung gleichzeitig in zwei Richtungen hin erfolgt: nämlich erstens monomolekulare Abspaltung von Bromidion unter Bildung von Laktonäpfelsäure:

$$^{-}OCO.CH_2CHBr.COO^{-} = \begin{matrix} CH_2CH.COO^{-} \\ | \quad | \\ CO\cdot O \end{matrix} + Br^{-},$$

welch letztere dann wie ein gewöhnliches Lakton hydrolysiert wird unter Bildung von Äpfelsäure; und zweitens eine bimolekulare Reaktion, welche zu Fumarsäure führt:

$$^{-}OCO.CH_2CHBr.COO^{-} + OH^{-} = {}^{-}OCO.CH{:}CH.COO^{-} + Br^{-} + H_2O.$$

Die erste Reaktion ist nicht besonders merkwürdig und ihre Geschwindigkeit wird durch Neutralsalzzusatz kaum beeinflusst, aber die zweite zeigte die Eigentümlichkeit, dass die Reaktionskonstante

[1]) Hj. Johansson, Z. physikal. Chem. 81, 573. 1912. [2]) Zawidzki und Wyczałkowska, Bull. Acad. Polonaise A. 1928, S. 293.

eine kräftig variierende Funktion der Art und Konzentration der in der Lösung befindlichen Kationen war, und zwar hatte HOLMBERG[1]) die empirische Regel gefunden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit einer Potenz der Kationenkonzentration proportional ist, deren Exponent kleiner als 1 ist.

Als eine theoretische Erklärung dieser HOLMBERGschen Kationenkatalyse gegeben wurde, zeigte es sich, dass diese quantitative Regel nicht den Charakter einer allgemeinen Gesetzmässigkeit hatte (bei den von HOLMBERG und JOHANSSON verwendeten Konzentrationen) sondern nur zufällig einstimmte.

BRÖNSTED[2]) stellte folgende allgemeine Formel für die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen zwei Molekülen a und b auf:

$$h = k \cdot a \cdot b \cdot \frac{f_a f_b}{f_x},$$

wo a und b die Konzentrationen bedeuten und f_a und f_b die zugehörigen Aktivitätskoeffizienten. f_x ist der Aktivitätskoeffizient desjenigen Gebildes, das durch Zusammenstossen von zwei reaktionsfähigen Molekülen entstanden ist. BRÖNSTED fasst dies Gebilde als sehr labil und unmittelbar wieder zerfallend auf, BJERRUM[3]) schreibt ihm eine endliche Lebensdauer zu und damit eine definierte Konzentration. Beide Anschauungen liefern die oben genannte Formel. Betrachtet man den Fall, dass die beiden reagierenden Moleküle elektrisch geladen, d. h. Ionen sind, so ergibt sich nach Einsetzen der Werte von den Aktivitätskoeffizienten nach DEBYE und HÜCKEL berechnet:

$$h = kab \cdot 10^{[-z_a^2 - z_b^2 + (z_a + z_b)^2]\, B\sqrt{\mu}} = kab \cdot 10^{2 z_a z_b B \sqrt{\mu}}.$$

Die Gültigkeit dieser Formel kann natürlich nur für verdünnte Lösungen erwartet werden. CHRISTIANSEN[4]) leitete sie direkt aus den Vorstellungen von DEBYE und HÜCKEL ab, indem er die Reaktionsgeschwindigkeit der Stosszahl proportional setzte. Diese Formel ist neuerdings für eine Anzahl Fälle verifiziert[5]). Man trägt den

---

[1]) B. HOLMBERG, Z. physikal. Chem. **79**, 147. 1912. [2]) J. N. BRÖNSTED, Z. physikal. Chem. **102**, 169. 1922. [3]) N. BJERRUM, Z. physikal. Chem. **108**, 82. 1924. [4]) J. A. CHRISTIANSEN, Z. physikal. Chem. **113**, 35. 1924. [5]) BRÖNSTED und C. E. TEETER, J. physic. Chem. **28**, 579. 1924. BRÖNSTED und A. DELBANCO, Z. anorgan. Chem. **144**, 248. 1925. BRÖNSTED und LIVINGSTONE, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 435. 1927; samt mit schlechterer quantitativer Übereinstimmung A. N. KAPPANNA, J. Indian Chem. Soc. **5**, 293. 1928.

Logarithmus der Reaktionskonstante als Ordinate gegen die Quadratwurzel der Ionenstärke als Abszisse auf; dann soll für kleine Ionenstärken sich eine Gerade mit der Neigung $2Bz_az_b$ oder nahe z_az_b ergeben. Wenn die beiden reagierenden Ionen Ladungen derselben Zeichen besitzen, wird also dieser „primäre kinetische Salzeffekt" positiv sein; sind sie von entgegengesetzten Zeichen, wird die Reaktionsgeschwindigkeit vom Salzzusatz vermindert. In dem vorliegenden Fall handelt es sich offenbar um den ersten Typus; schon 1922 wies BRÖNSTED auf die HOLMBERGsche Kationenkatalyse als einen typischen Fall dieser Salzeffekte hin. Der Name Kationkatalyse ist nicht unberechtigt, denn wenn wir solche Konzentrationen betrachten, wo die Aktivitätskoeffizienten nicht nur von der Ionenstärke, sondern auch von der Art der anwesenden Ionen abhängt, wird zu beachten sein, dass sich in der Nähe der reagierenden (negativen) Ionen im Mittel viel mehr Kationen als Anionen befinden in Übereinstimmung mit der BOLTZMANN-GIBBSschen Gleichung:

$$c_i = \bar{c}_i \cdot e^{-z_i \frac{\varepsilon \varphi}{k T}},$$

wo c_i die Konzentration des $i$ten Ions im betrachteten Punkt, während $\bar{c}_i$ dessen mittlere Konzentration ist, z_i dessen Ladung, φ das elektrostatische Potential im betrachteten Punkt (ε = Elementarladung und k BOLTZMANNsche Konstante). Also müssen die Kationen einen grösseren Einfluss als die Anionen haben, wie gefunden wurde.

Nun ist es von grossem Interesse zu untersuchen, ob diese Reaktion bei kleineren Ionenstärken als den von JOHANSSON verwendeten sich wirklich der BRÖNSTEDschen Formel anschliesst. Man kann aber nicht die Geschwindigkeit der Fumarsäurebildung bei beliebig kleinen Ionenstärken messen, denn dann wird sie von der Laktonäpfelsäurebildung überdeckt, welche ja von der Hydroxylionenkonzentration unabhängig ist. Die Fumarsäurebildung konnte deshalb nur bis zur Ionenstärke 0·08 gemessen werden; dies war aber hinreichend, um ein entscheidendes Resultat zu bekommen.

Die Versuche wurden folgendermassen angestellt:

50 cm^3 einer Natron- oder Barytlösung, eventuell noch mit Zusatz von irgendeinem Neutralsalz, wurde in einem Erlenmeyerkolben im Wasserthermostaten eingehängt. Die Temperatur betrug meistens 50° und ist in den Tabellen angegeben. Nachdem das Temperaturgleichgewicht sich eingestellt hatte, wurden 197 mg Brombernsteinsäure hineingeworfen und durch Umschwenken des Kolbens

schnell gelöst. Dies geschah zur Zeit Null. Die Konzentration der Brombernsteinsäure betrug somit immer 0·02 molar. Dann wurden sieben Proben von je 5 cm³ herausgenommen und in 5 cm³ 4 norm. Salpetersäure pipettiert, damit die Reaktion getötet wurde. Schliesslich wurden zwei Proben genommen, die ohne Zusatz von Salpetersäure erhitzt wurden, um den Endpunkt der Reaktion zu bestimmen, wonach auch diese mit derselben Menge Säure versetzt wurden. Das gebildete Bromidion wurde nach VOLHARD titrimetrisch bestimmt. 5 cm³ $^1/_{40}$ norm. Silbernitrat und 1 cm³ Eisenalaunlösung wurden zugesetzt und mit $^1/_{20}$ norm. Ammonrhodanid aus einer Mikrobürette titriert.

Die Versuchsergebnisse finden sich in den Tabellen 8 bis 30, wo die zwei letzten Versuche bei 25° angestellt sind, um den Temperaturkoeffizient zu geben. In der Tabellenüberschrift sind angegeben die Kationkonzentration und Anfangskonzentration der Hydroxylionen, sowie etwaige Zusätze. Dann folgt in der ersten Kolumne die Zeit in Minuten, weiter Rhodanidverbrauch in Kubikzentimeter, die unzersetzte Menge Brombernsteinsäure in derselben Einheit, was 100 mal die Konzentration ist und schliesslich der Logarithmus dieser Menge.

Die Endpunktsbestimmungen fielen meist auf 0·01 cm³ zusammen, nur in wenigen Fällen ist der angegebene Wert ein Mittel aus zwei verschiedenen Bestimmungen.

Aus den so gewonnenen Zahlen wurden monomolekulare Reaktionskonstanten berechnet. Die Logarithmen wurden graphisch gegen die Zeit aufgetragen. Die so erhaltenen Punkte liegen auf einer Geraden, wenn die Reaktion erster Ordnung ist. Wenn ein Punkt von der glatten Geraden der übrigen erheblich abwich, wurde er verworfen, sonst wurde der vierte (in der Mitte) ausgelassen. Aus den sechs Punkten wurde dann die Reaktionskonstante nach der Formel ausgerechnet:

$$k = \frac{\sum_1^3 \log x_i - \sum_4^6 \log x_i}{\sum_4^6 t_i - \sum_1^3 t_i},$$

Weiter ist für jeden Versuch die mittlere Hydroxylionenkonzentration während des berechneten Teiles des Versuchs angegeben. Sie wurde folgendermassen erhalten: Nach JOHANSSON (loc. cit.) wird die Laktonäpfelsäure in alkalischer Lösung so schnell verseift (was auch ich bestätigen konnte), dass die Hydroxylionen nur wenig langsamer

verschwinden als sich Bromidionen bilden. Deshalb wurde einfach das Mittel der Bromidkonzentrationen der ersten und letzten Titrierungen von der Anfangskonzentration des OH^- abgezogen, was genau genug sein dürfte.

Schliesslich ist die Ionenstärke der Lösung angegeben.

Versuche in alkalischer Lösung bei 50·0°.

Versuch 8. $Na^+ = 2{\cdot}02$, $oh_0^- = 1{\cdot}98$.

t	Rhodanid	Rest	log	t	Rhodanid	Rest	log
$^2/_3$	0·97	0·38	580	$^4/_3$	0·65	0·06	779
1	0·755	0·165	218	$^5/_3$	0·615	0·025	398
				∞	0·59		

$k = 1{\cdot}22$, $\overline{oh}^- = 1{\cdot}96$, $\mu = 2{\cdot}04$.

Versuch 9. $Na^+ = 1{\cdot}50$, $oh_0^- = 1{\cdot}46$.

t	Rhodanid	Rest	log	t	Rhodanid	Rest	log
$^1/_2$	1·45	0·85	930	$^7/_6$	0·88	0·28	447
$^5/_6$	1·09	0·49	690	$1^1/_2$	0·75	0·15	176
				∞	0·60		

$k = 0{\cdot}748$, $\overline{oh}^- = 1{\cdot}445$, $\mu = 1{\cdot}52$.

Versuch 10. $Na^+ = 1{\cdot}00$, $oh_0^- = 0{\cdot}96$.

t	Rhodanid	Rest	log	t	Rhodanid	Rest	log
1	1·48	0·89	950	2	0·945	0·355	550
1·5	1·15	0·56	748	3·5	0·685	0·095	978
				∞	0·59		

$k = 0{\cdot}390$, $\overline{oh}^- = 0{\cdot}945$, $\mu = 1{\cdot}02$.

Versuch 11. $Na^+ = 0{\cdot}64$, $oh_0^- = 0{\cdot}60$.

t	Rhodanid	Rest	log	t	Rhodanid	Rest	log
1	1·82	1·23	090	2·5	1·18	0·59	772
1·5	1·58	0·99	996	3	1·06	0·47	672
2	1·37	0·78	892	3·5	0·96	0·37	568
				∞	0·59		

$k = 0{\cdot}215$, $\overline{oh}^- = 0{\cdot}588$, $\mu = 0{\cdot}66$.

Versuch 12. $Na^+ = 0{\cdot}44$, $oh_0^- = 0{\cdot}40$.

t	Rhodanid	Rest	log	t	Rhodanid	Rest	log
1	1·96	1·38	140	5	1·005	0·425	628
2	1·67	1·09	037	6	0·885	0·305	484
3	1·37	0·79	898	7	0·81	0·23	362
				∞	0·58		

$k = 0{\cdot}1335$, $\overline{oh}^- = 0{\cdot}388$. $\mu = 0{\cdot}46$.

Versuch 13. $Na^+ = 0{\cdot}24$, $oh_0^- = 0{\cdot}20$.

t	Rhodanid	Rest	log	t	Rhodanid	Rest	log
1	2·24	1·66	220	5	1·47	0·89	949
2	2·01	1·43	155	6	1·33	0·75	875
3	1·80	1·22	086	7	1·21	0·63	800
				∞	0·58		

$k = 0{\cdot}0697$, $\overline{oh^-} = 0{\cdot}191$, $\mu = 0{\cdot}26$.

Versuch 14. $Na^+ = 0{\cdot}16$, $oh_0^- = 0{\cdot}12$.

t	Rhodanid	Rest	log	t	Rhodanid	Rest	log
1	2·32	1·71	233	5	1·72	1·11	045
2	2·18	1·57	196	6	1·58	0·97	987
3	2·02	1·41	149	7	1·47	0·86	935
				∞	0·61		

$k = 0{\cdot}0509$, $\overline{oh^-} = 0{\cdot}113$, $\mu = 0{\cdot}18$.

Versuch 15. $Na^+ = 0{\cdot}16$, $oh_0^- = 0{\cdot}12$.

t	Rhodanid	Rest	log	t	Rhodanid	Rest	log
1	2·31	1·74	240	5	1·695	1·125	051
2	2·15	1·58	199	6	1·57	1·00	000
3	1·99	1·42	152	7	1·44	0·87	940
				∞	0·57		

$k = 0{\cdot}0500$, $\overline{oh^-} = 0{\cdot}113$, $\mu = 0{\cdot}18$.

Versuch 16. $Na^+ = 0{\cdot}12$, $oh_0^- = 0{\cdot}08$.

t	Rhodanid	Rest	log	t	Rhodanid	Rest	log
2	2·21	1·63	212	5	1·80	1·22	086
3	2·05	1·47	167	6	1·69	1·11	045
4	1·92	1·34	127	7	1·58	1·00	000
				∞	0·58		

$k = 0{\cdot}0417$, $\overline{oh^-} = 0{\cdot}073$, $\mu = 0{\cdot}14$.

Versuch 17. $Na^+ = 0{\cdot}08$, $oh_0^- = 0{\cdot}04$.

t	Rhodanid	Rest	log	t	Rhodanid	Rest	log
1	2·40	1·81	258	4	2·00	1·41	149
2	2·26	1·67	223	5	1·89	1·30	114
3	2·125	1·535	186	6	1·80	1·21	082
				∞	0·59		

$k = 0{\cdot}0358$, $\overline{oh^-} = 0{\cdot}0350$, $\mu = 0{\cdot}10$.

Versuch 18. $Na^+ = 0{\cdot}08$, $oh_0^- = 0{\cdot}04$

t	Rhodanid	Rest	log	t	Rhodanid	Rest	log
1	2·40	1·79	253	5	1·91	1·30	114
2	2·27	1·66	220	6	1·805	1·195	077
3	2·14	1·53	185	7	1·72	1·11	045
				∞	0·61		

$k = 0{\cdot}0352$, $\overline{oh^-} = 0{\cdot}0345$, $\mu = 0{\cdot}10$.

Versuch 19. $Na^+ = 0.06$, $oh_0^- = 0.02$.

t	Rhodanid	Rest	log	t	Rhodanid	Rest	log
1	2·41	1·82	260	5	1·95	1·36	134
2	2·28	1·69	228	6	1·85	1·26	100
3	2·16	1·57	196	7	1·75	1·16	064
				∞	0·59		

$k = 0.0322$, $\overline{oh}^- = 0.0150$, $\mu = 0.08$.

Versuch 20. $Na^+ = 0.06$, $oh_0^- = 0.02$.

t	Rhodanid	Rest	log	t	Rhodanid	Rest	log
1	2·41	1·82	260	5	1·95	1·36	134
2	2·29	1·70	230	6	1·85	1·26	100
3	2·16	1·57	196	7	1·75	1·16	064
				∞	0·59		

$k = 0.0324$, $\overline{oh}^- = 0.0150$, $\mu = 0.08$.

Versuch 21. $Na^+ = 0.08$, $oh_0^- = 0.04$, $KNO_3 = 0.20$.

t	Rhodanid	Rest	log	t	Rhodanid	Rest	log
1	2·40	1·82	260	4	1·97	1·39	143
2	2·25	1·67	223	5	1·83	1·25	097
3	2·10	1·52	182	6	1·72	1·14	056
				∞	0·58		

$k = 0.0410$, $\overline{oh}^- = 0.0350$, $\mu = 0.30$.

Versuch 22. $Na^+ = 0.08$, $oh_0^- = 0.04$, $KNO_3 = 0.20$.

t	Rhodanid	Rest	log	t	Rhodanid	Rest	log
1	2·37	1·77	248	4	1·95	1·35	130
2	2·22	1·62	210	5	1·83	1·23	090
3	2·08	1·48	170	6	1·71	1·11	045
				∞	0·60		

$k = 0.0403$, $\overline{oh}^- = 0.0345$, $\mu = 0.30$.

Versuch 23. $Na^+ = 0.08$, $oh_0^- = 0.04$, $K_2SO_4 = 0.07$.

t	Rhodanid	Rest	log	t	Rhodanid	Rest	log
1	2·40	1·81	258	5	1·85	1·26	100
2	2·24	1·65	217	6	1·74	1·15	060
3	2·10	1·51	179	7	1·65	1·06	025
				∞	0·59		

$k = 0.0391$, $\overline{oh}^- = 0.0345$, $\mu = 0.31$.

Versuch 24. $Ba^{++} = 0.0300$, $oh_0^- = 0.02$.

t	Rhodanid	Rest	log	t	Rhodanid	Rest	log
2	2·15	1·56	193	5	1·85	1·26	100
3	2·05	1·46	164	6	1·76	1·17	068
4	1·95	1·36	133	7	1·66	1·07	029
				∞	0·59		

$k = 0.0326$, $\overline{oh}^- = 0.0132$, $\mu = 0.11$.

Versuch 25. $Ba^{++} = 0.408$, $oh_0^- = 0.0416$.

t	Rhodanid	Rest	log	t	Rhodanid	Rest	log
1	2·31	1·71	233	4	1·94	1·34	127
2	2·21	1·61	207	5	1·83	1·23	090
3	2·07	1·47	167	6	1·73	1·13	053
				∞	0·60		

$k = 0.0375$, $\overline{oh}^- = 0.0358$, $\mu = 0.142$.

Versuch 26. $Ba^{++} = 0.0600$, $oh_0^- = 0.0800$.

t	Rhodanid	Rest	log	t	Rhodanid	Rest	log
1	2·25	1·68	225	4	1·74	1·17	068
2	2·07	1·50	176	5	1·62	1·05	021
3	1·90	1·33	124	6	1·49	0·92	964
				∞	0·57		

$k = 0.0525$, $\overline{oh}^- = 0.0730$, $\mu = 0.20$.

Versuch 27. $Ba^{++} = 0.0816$, $oh_0^- = 0.123$.

t	Rhodanid	Rest	log	t	Rhodanid	Rest	log
1	2·17	1·60	204	4	1·55	0·98	991
2	1·96	1·39	143	5	1·39	0·82	914
3	1·75	1·18	072	6	1·26	0·69	839
				∞	0·57		

$k = 0.0750$, $\overline{oh}^- = 0.114$, $\mu = 0.265$.

Versuch 28. $Ba^{++} = 0.0608$, $oh_0^- = 0.0416$, $NO_3^- = 0.04$.

t	Rhodanid	Rest	log	t	Rhodanid	Rest	log
2	2·21	1·65	217	5	1·79	1·23	090
3	2·04	1·48	170	6	1·67	1·11	045
4	1·90	1·34	127	7	1·58	1·02	008
				∞	0·56		

$k = 0.0412$, $\overline{oh}^- = 0.0385$, $\mu = 0.202$.

Versuche in alkalischer Lösung bei 25°.

Versuch 29. $Na^+ = 0.16$, $oh_0^- = 0.12$.

t	Rhodanid	Rest	log	t	Rhodanid	Rest	log
1	2·51	1·94	288	50	1·90	1·33	124
20	2·25	1·68	225	60	1·81	1·24	093
30	2·12	1·55	190	70	1·72	1·15	060
				∞	0·57		

$k = 0.00330$, $\overline{oh}^- = 0.1155$, $\mu = 0.18$.

Versuch 30. $Na^+ = 0.12$, $oh_0^- = 0.08$.

t	Rhodanid	Rest	log	t	Rhodanid	Rest	log
1	2·50	1·93	286	67	1·93	1·36	133
19	2·34	1·77	248	82	1·83	1·26	100
38	2·17	1·60	204	98	1·73	1·16	064
				∞	0·57		

$k = 0.00233$, $\overline{oh}^- = 0.0755$, $\mu = 0.14$.

Tabelle 31.

Zusammenstellung der Versuche in alkalischer Lösung.

Nr.	Na^+	oh_0^-	$\overline{oh}^-$	k	$k-k_1$	k_2	$\log k_2$	μ	$\sqrt{\mu}$	Zusatz
				A. Versuche bei 50·0°.						
8	2·02	1·98	1·96	1·22	1·19	1·40	0·145	2·04	1·43	
9	1·50	1·46	1·445	0·748	0·717	1·144	0·058	1·52	1·233	
10	1·00	0·96	0·945	0·390	0·359	0·875	0·943 − 1	1·02	1·010	
11	0·64	0·60	0·588	0·215	0·184	0·720	0 858	0·66	0·812	
12	0·44	0·40	0·388	0·1335	0·1027	0·610	0·785	0·46	0·678	
13	0·24	0·20	0·191	0·0697	0·0389	0·469	0·672	0·26	0·509	
14	0·16	0·12	0·113	0·0509	0·0201	0·410	0·612	0·18	0·424	
15	0·16	0·12	0·113	0·0500	0·0192	0·391	0·592	0·18	0·424	
16	0·12	0·08	0·073	0·0417	0·0109	0·344	0·536	0·14	0·374	
17	0·08	0·04	0·035	0·0358	0·0050	0·329	0·517	0·10	0·316	
18	0·08	0·04	0·0345	0·0352	0·0044	0·294	0·468	0·10	0·316	
19	0·06	0·02	0·0150	0·0322	0·0014	0·215	0·332	0·08	0·283	
20	0·06	0·02	0·0150	0·0324	0·0016	0·245	0·391	0·08	0·283	
21	0·08	0·04	0·0350	0·0410	0·0102	0·670	0·827 − 1	0·30	0·547	0·2 norm. KNO_3
22	0·08	0·04	0·0345	0·0403	0·0095	0·635	0·802	0·30	0·547	0·2 „ KNO_3
23	0·08	0·04	0·0345	0·0391	0·0083	0·554	0·744	0·31	0·556	0·07 „ K_2SO_4
	Ba^{++}									
24	0·0300	0·02	0·0132	0·0326	0·0018	0·314	0·497 − 1	0·11	0·332	
25	0·0408	0·0416	0·0358	0·0375	0·0067	0·431	0·635	0·142	0·377	
26	0·0600	0·0800	0·0730	0·0525	0·0217	0·684	0·836	0·20	0·447	
27	0·0816	0·1232	0·1141	0·0750	0·0442	0·891	0·950	0·265	0·514	
28	0·0608	0·0416	0·0385	0·0412	0·0104	0·622	0·794	0·202	0·450	0·04 norm. NO_3^-
				B. Versuche bei 25·0°.						
	Na^+									
29	0·16	0·12	0·1155	0·00330	0·00231	0·0461	0·664 − 2	0·18	0·424	
30	0·12	0·08	0·0755	0·00233	0·00134	0·0409	0·612	0·14	0·374	

In der Tabelle 31 sind die Ergebnisse zusammengestellt. Die zweite Kolumne enthält die Natrium- oder Baryumionkonzentration, die dritte den Anfangswert der Hydroxylkonzentration, während die vierte deren mittleren Wert während des Versuchs angibt. Die fünfte Kolumne enthält die Reaktionskonstante mit Briggschen Logarithmen und reziproken Minuten als Einheit ausgerechnet. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt sehr schnell mit der Alkalität und erreicht bei 2 norm. Natronhydrat eine Halbwertzeit von nur 15 Sekunden. Den Grenzwert für verschwindende Alkalität werden wir den Tabellen 33 bis 35 entnehmen. Diese Versuche sind in Boratpuffer ausgeführt. Hier kommt die bimolekulare Reaktion nicht in Frage; was wir messen

ist nur die monomolekulare Bildung von Laktonäpfelsäure. Diese Reaktion ist von Ionenstärke und Alkalität der Lösung so gut wie unabhängig. Wenn wir also von den Daten der Kolumne 5 den Wert 0·0308 abziehen, ist der Rest, welcher sich in der Kolumne 6 findet, die Reaktionskonstante der ausgesonderten Fumarsäurebildung. In diesen Konstanten gehen aber auch die Hydroxylionenkonzentrationen ein. Um die bimolekularen Konstanten zu erhalten, hat man also mit diesen zu dividieren, und zwar mit den mittleren Konzentrationen. Weil vorhin mit BRIGGSchen Logarithmen gerechnet wurde, ist noch mit 2·303 zu multiplizieren. Die siebente Kolumne enthält diese Konstanten und die achte deren Logarithmen. Dann folgen in der Tabelle die Ionenstärke sowie ihre Quadratwurzel und endlich Angabe zugesetzten Neutralsalzes.

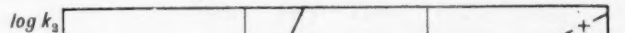


Fig. 1. Zerfall der Brombernsteinsäure in alkalischen Lösungen.

In der Fig. 1 ist der Logarithmus der Reaktionsgeschwindigkeit als Ordinate gegen die Quadratwurzel der Ionenstärke als Abszisse graphisch aufgetragen. Die Neigung der geraden Linie beträgt 2·1 und gibt den nach BRÖNSTEDS Formel theoretisch zu erwartenden Salzeffekt an. Wir sehen, dass die Versuche mit Natron und die mit Baryt bei kleinen Ionenstärken dieselbe Reaktionsgeschwindigkeit ergeben, und dass die Neigungen der zwei Kurven beide an die theoretische Linie sich anzuschliessen scheinen. Weiter zeigt die Figur, wie bei grösserer Ionenstärke die einzelnen Ionen die Reaktionsgeschwindigkeit verändern, wenn auch die Einwirkung des Anionenaustausches bedeutend kleiner ist als die eines neuen Kations.

Wir werden uns weiter merken, dass, wenn die Natriumhydroxydkonzentration 0·5 bis 2 norm. beträgt (und also Na^+ und OH^- eine dominierende Rolle in der Lösung spielen) so gilt $\log k = c + 0{\cdot}48\sqrt{\mu}$. Wir werden nämlich dieselbe Abhängigkeit auch bei einer anderen Reaktion finden.

Wenn man die Reaktionsgeschwindigkeit bis zur Ionenstärke 0 extrapoliert, bekommt man etwa $\log k = -1{\cdot}2$ oder $k = 0{\cdot}065$, einen weit kleineren Wert als die bei grösseren Ionenstärken gemessenen.

Weil die Fumarsäurebildung als Differenz zwischen der totalen Zersetzung und der Laktonäpfelsäurebildung erhalten ist, kommen die Versuchsfehler bei den kleinsten Ionenstärken sehr in Betracht. Der Anschluss an die Brönstedsche Formel muss jedoch als gut bezeichnet werden.

Wir haben bisher nicht die Möglichkeit beachtet, dass vielleicht der Fumarsäurebildung parallel ein direkter Austausch von Brom gegen Hydroxyl stattfindet:

$$^-OCO\,.\,CH_2CHBr\,.\,COO^- + OH^- = {}^-OCO\,.\,CH_2CHOH\,.\,COO^- + Br^-.$$

Wie Johansson (loc. cit.) hervorhebt, können die bisherigen Messungen nicht über die Existenz dieser Reaktion entscheiden. Dazu muss man die Zersetzungsprodukte bestimmen, was bisher nicht genau genug möglich war[1]). Die oben beschriebene gravimetrische Bestimmung von Fumarsäure gibt uns aber das Mittel zu untersuchen, ob die ganze bimolekulare Reaktion Fumarsäure liefert oder nicht. Auch können wir jetzt beurteilen, ob aus der Laktonäpfelsäure durch innere Umlagerung ihres Isomeren Fumarsäure entsteht, wie Johansson als möglich, wenn auch unwahrscheinlich, hinstellte.

Es wurde 20 cm³ der Lösungen von den Versuchen 10, 12 und 13 bereitet und bei 50° aufbewahrt. In jedem Versuch war also 78·8 mg = 0·4 Millimol Brombernsteinsäure. Aus der Tabelle 31 können wir berechnen, wieviel Säure bimolekular zerfällt. Dieser Teil ist $\frac{k - k_1}{k}$, denn k ist die totale Zerfallsgeschwindigkeit und k_1 diejenige der Laktonäpfelsäurebildung. Die Lösung 10 wurde nach 60 Minuten angesäuert und nachdem das Bromidion mit Silber ausgefällt und wegfiltriert wurde, mit Merkuronitrat gefällt. Nach Umfällen wog

[1]) Die Wägung der Zersetzungsprodukte, wie es W. Müller und F. Suckert (Ber. 37, 2598. 1904) nach Zersetzung in neutraler und saurer Lösung taten, kann hier nicht ausgenutzt werden, infolge des grossen Überschusses an Alkali.

der Niederschlag 198·4 mg oder 0·360 Millimol. Berechnet wurde nach obigem $\frac{0{\cdot}359}{0{\cdot}390} \cdot 0{\cdot}4 = 0{\cdot}368$ Millimol, also gute Übereinstimmung. Die Lösung 12 wurde nach 170 Minuten gefällt; das reine Merkurofumarat wog 168·3 mg, entsprechend 0·306 Millimol. Berechnet wurde $\frac{0{\cdot}1027}{0{\cdot}1335} \cdot 0{\cdot}4 = 0{\cdot}308$ Millimol. Der letzte Versuch wurde nach 330 Minuten angesäuert; hier erhielt ich 119·4 mg umgefälltes Merkurofumarat oder 0·217 Millimol. Hier wird berechnet $\frac{0{\cdot}0389}{0{\cdot}0697} \cdot 0{\cdot}4 = 0{\cdot}223$ Millimol. In allen drei Fällen zeigt sich innerhalb der Versuchsfehler eine gute Übereinstimmung zwischen der bromometrisch gemessenen bimolekularen Reaktion und der nachher gefundenen Fumarsäure.

Weiter wurde folgender Versuch angestellt: Von der Lösung 12 wurden nach 6 und 10 Minuten Proben von je 10 cm^3 genommen, die mit Salpetersäure neutralisiert wurden. Nach genauer Neutralisation mit Natron (Phenolphthalein) wurde gekocht bis alle Brombernsteinsäure zersetzt war. Dann wurde wieder angesäuert, mit Silbernitrat gefällt, filtriert und schliesslich mit Merkuronitrat gefällt. Nach Umfällen wogen die Niederschläge 71·2 und 80·0 mg, das ist 0·129 und 0·145 Millimol.

Nach Tabelle 31 berechnet man die nach 6 Minuten unzersetzte Brombernsteinsäure zu 0·0316 Millimol pro 10 cm^3; die zersetzte also 0·1684 und hiervon ist die bimolekulare Reaktion schuld an 0·1295. Die Übereinstimmung zwischen berechneten und gefundenen Werten ist vorzüglich. Nach 10 Minuten berechnet man in der gleichen Weise die bimolekulare Zersetzung zu 0·1464 Millimol, auch hier ist die Übereinstimmung vorzüglich.

Wir können also behaupten, dass in alkalischer Lösung nur die zwei Zersetzungswege der Brombernsteinsäure merklich stattfinden:

1. $$^-OCO.CH_2CHBr.COO^- = \underset{\dot{C}O.\dot{O}}{CH_2CH.COO^-} + Br^-$$

$$\begin{matrix} CH_2CH.COO^- \\ : \quad : \\ CO.O \end{matrix} + OH^- = {}^-OCO.CH_2CHOH.COO^-$$

2. $$^-OCO.CH_2CHBr.COO^- + OH^- = {}^-OCO.CH{:}CH.COO^- + Br^- + H_2O,$$

und dass die letztere Reaktion einem starken primären Salzeffekt unterliegt, die in hinreichend verdünnter Lösung nach der Brönsted-schen Formel zu berechnen ist.

Die Versuche 29 und 30 geben den Temperaturkoeffizienten der Fumarsäurebildung. Aus den Tabellen 49 und 50 finden wir die Geschwindigkeit der Laktonäpfelsäurebildung bei 25°; diese ist in der Tabelle 31B in Rechnung gezogen. So ergibt sich die bimolekulare Reaktionskonstante zu:

Ionenstärke:	0·14	0·18	
25°	0·0409	0·0461	
50°	0·344	0·4005	(Mittel)

Die Salzwirkung ist mit der Temperatur etwas veränderlich; wir wollen versuchen, den Temperaturkoeffizienten für die „salzfreie" Reaktionsgeschwindigkeit zu berechnen, d. h. die Einwirkung des kinetischen Aktivitätsfaktors auszuschalten. Der letztere ändert sich theoretisch um $10^{4(B_{50}-B_{25})\sqrt{\mu}}$ oder ausgerechnet $10^{0{\cdot}09\sqrt{\mu}}$. Wie aus der der Figur ersichtlich, ist nämlich noch bei diesen Ionenstärken die Formel $\log h = \log kab + 2z_a z_b B\sqrt{\mu}$ einigermassen gültig.

Für die Ionenstärke 0·14 beträgt $\log \frac{k_{50}}{k_{25}} = 0{\cdot}925$ und $4(B_{50}-B_{25})\sqrt{\mu} = 0{\cdot}034$. Der korrigierte Wert ist also 0·891. Für die Ionenstärke 0·18 haben wir $\log \frac{k_{50}}{k_{25}} = 0{\cdot}939$ und der Korrektion 0·038; der korrigierte Wert also 0·901. Mittelwert ist somit 0·896. Berechnet man nun den Temperaturkoeffizienten A nach der Formel

$$k = \varkappa \cdot e^{-\frac{A}{RT}},$$

so ergibt sich der Wert für $A = 2{\cdot}303 \cdot 0{\cdot}896 \cdot 1{\cdot}986 \frac{298 \cdot 323}{25} = 15\,800$ cal. Dieser ist mit dem früher erwähnten Wert für die Ionenstärke Null $k = 0{\cdot}065$ (50°) zusammenzustellen.

Wenn nicht für die Veränderlichkeit des kinetischen Aktivitätsfaktors korrigiert wird, ergibt sich der Temperaturkoeffizient 16400 cal.

7. Die Säurespaltung der Acetessigsäure.

Die Acetessigsäure und ihre Derivate können bekanntlich Zersetzung in zwei Richtungen hin erleiden, die Ketonspaltung und die Säurespaltung, welche beide für die präparative organische Chemie von grösster Bedeutung sind. Diese zwei Reaktionen sind schematisch folgendermassen zu formulieren:

$$CH_3COCH_2COOH = CH_3CO \,.\, CH_3 + CO_2$$
$$CH_3COCH_2COOH + H_2O = 2\,CH_3COOH.$$

Es ist bekannt, dass die Ketonspaltung in saurer und schwach alkalischer Lösung stattfindet, während die Säurespaltung nur in stark alkalischen Lösungen vorkommt. Hieraus folgt zunächst, dass sowohl die freie Acetessigsäure wie ihre Karboxylsalze der Ketonspaltung unterliegen. Durch die Bildung des Ketons kann man nichts anderes annehmen, als dass es wirklich die β-Ketobuttersäure ist, die diese Zerspaltung erleidet, während man für die andere Zersetzung, wo das Molekül an der Mitte zerfällt, der tautomeren Form, der β-Oxykrotonsäure, verantwortlich zu machen geneigt ist. Und weil diese Säurespaltung nur in stark alkalischer Lösung eintritt, kann man vermuten, dass es die an der Enolgruppe ionisierten Moleküle sind, die in dieser Weise zersetzt werden können.

Nach den Untersuchungen mehrerer Forscher[1]) ist es jetzt bekannt, dass die freie Acetessigsäure in Wasserlösung monomolekular zerfällt mit der Geschwindigkeit bei 37° $k = 0{\cdot}002$ und das Acetacetation ebenso mit der Reaktionskonstante $k = 0{\cdot}000038$ (Briggsche Logarithmen, invertierte Minuten). Weiter bestimmte Ljunggren die Dissoziationskonstante der Karboxylgruppe zu $pK = 3{\cdot}69$; demnach ist die Geschwindigkeit der Ketonspaltung in Wasserlösung zu berechnen, soweit nicht etwaige spezifisch wirkende Molekülarten anwesend sind.

Vor einigen Jahren veröffentlichten H. v. Euler und ich[2]) einige Messungen über die beiden Spaltungen der Acetessigsäure in alkalischer Lösung. Wir fanden dabei, dass die Reaktionskonstante der Ketonspaltung innerhalb kaum mehr als einer pOH-Einheit von 0·0000385 bis Null herabfällt (37°). Gleichzeitig fängt die Säurespaltung an aufzutreten. Dies kann kaum auf andere Weise erklärt werden, als durch die Annahme, dass die ketonbildenden Ionen $CH_3COCH_2 \cdot COO^-$ durch Ionisation der Enolgruppe:

$$CH_3CO^- = CH \,.\, COO^-$$

verschwinden, und zwar zeigen die damals ausgeführten kinetischen Versuche auf Grund dieser Annahme, dass die apparente Dissoziationskonstante der Enolgruppe (vgl. S. 65)

$$\frac{(H^+)[CH_3CO^- = CH \,.\, COO^-]}{[CH_3COCH_2COO^-]} = k_2$$

in 2 norm. Natronlauge den Wert $k_2 = 0{\cdot}5 \cdot K_w$ oder $pk_2 = 14{\cdot}3$ hat (37°).

[1]) N. O. Engfeldt, Beiträge zur Kenntnis der Biochemie der Acetonkörper. Diss. Stockholm 1920. E. M. P. Widmark, Acta Med. Scand. **53**, 393. 1920. G. Ljunggren, Katalytisk kolsyreavspjälkning ur ketokarbonsyror. Akad. avh. Lund 1925. [2]) H. v. Euler und A. Ölander, Z. anorgan. Chem. **147**, 296. 1925.

Wir versuchten auch diese zweite Dissoziationskonstante durch elektrometrische Messungen zu bestimmen. Das Resultat fiel aber um eine Zehnerpotenz zu gross aus. Dies dürfte — ausser durch etwaige Versuchsfehler — dadurch verursacht sein, dass bei der Berechnung zu grosse Aktivitätskoeffizienten verwendet wurden. Weiter kommt hinzu, dass die zweite Dissoziation des Baryumhydrats eine schwache ist (die Messungen wurden nämlich in Barytlösungen ausgeführt), und zwar hat KOLTHOFF[1]) diese K_2 zu 0·19 bestimmt. Weil die Verhältnisse so kompliziert sind, verzichte ich darauf, die elektrometrischen Versuche neu zu berechnen und weise nur darauf hin, dass auf Grund der genannten Umstände das Ergebnis der kinetischen Messungen als das richtige zu betrachten ist. Die Geschwindigkeit der Ketonspaltung ist also in den alkalischen Lösungen der Konzentration der einwertigen Karboxylionen proportional anzusetzen.

Unsere damaligen kinetischen Versuche wurden bei 37° ausgeführt und zwar in Natriumhydroxydlösungen. Zu diesen wurde Bariumacetacetat zugesetzt und dessen Konzentration betrug 0·01norm. $CH_3COCH_2 . COOBa_{1/2}$. Die Konzentration der Bariumionen verschwindet also ganz neben dem grossen Überschuss an Natriumionen; letzterer betrug nämlich 0·56 bis 12·9 normal.

In der Tabelle 32 sind die Messungsergebnisse zusammengestellt. In der ersten Kolumne findet sich die Normalität der Natronlauge (Mol pro Liter Lösung) und in der zweiten die Molarität (Mol pro 1000 g Wasser). Die dritte Kolumne enthält die Reaktionskonstante der Ketonspaltung in reziproken Minuten und BRIGGSchen Logarithmen, wozu beizufügen ist, dass diese Grösse maximal 0·0000385 beträgt. Die vierte Kolumne enthält die Konstante der Säurespaltung. Man sieht, dass die mit der Alkalität sehr stark ansteigt. — Indem wir die oben genannte Annahme adoptieren, dass die Säurespaltung von den doppelt geladenen Ionen herrührt, multiplizieren wir die Zahlen der Kolumne 4 mit $\frac{0{\cdot}0000385}{0{\cdot}0000385 - k_{ket}}$, um die Reaktionsfähigkeit der doppelt geladenen Ionen zu erhalten. Die Konstante der Ketonspaltung wird also als ein Mass für die Konzentration der einfach geladenen Ionen verwendet. Auch diese Zahlen, die in der Kolumne 5 aufgeführt sind, ändern sich natürlich stark. Wir versuchen jetzt, ob die Reaktion als eine bimolekulare Reaktion zwischen den Enolat-

[1]) KOLTHOFF, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **42**, 973. 1923.

ionen und den Hydroxylionen der Lösung zu beschreiben ist und dividieren deshalb mit der Hydroxylionenkonzentration. Weil die monomolekularen Konstanten Briggsche Logarithmen waren, multiplizieren wir noch mit 2·303 und erhalten so die Zahlen der Kolumne 6. Diese Zahlen sind nicht konstant, aber wir wissen, dass, weil die beiden reagierenden Molekülen geladen sind, so muss die Reaktion einen starken primären Salzeffekt zeigen, in derselben Weise wie die schon besprochene Fumarsäurebildung aus Brombernsteinsäure. Ein Blick auf die Kolumne 6 zeigt die qualitative Übereinstimmung; die Reaktionskonstanten steigen kräftig mit der Ionenstärke, wie es sein muss, wenn die beiden Ionenladungen von demselben Zeichen sind.

Tabelle 32. Die Keton- und Säurespaltung der Acetessigsäure in Natronlauge bei 37°.

n	M	k_{ket}	$k_{säure}$	$0{\cdot}43\,oh^- \cdot k_2$	k_2	$\log k_2$	$\sqrt{M}$
0·56	0·56	0·0000337	0·0				
2·0	2·0	0·0000198	0·0000080	0·0000165	0·0000190	0·279 − 5	1·41
3·1	3·1	0·0000152	0·0000218	0·0000360	0·0000267	0·427 − 5	1·76
6·6	6·8	0·0	0·000196	0·000196	0·0000685	0·836 − 5	2·61
12·9	14·6	0·0	0·00130	0·00130	0·000232	0·366 − 4	3·82

Die quantitative Übereinstimmung mit der Zerspaltung der Brombernsteinsäure erkennen wir, wenn wir die log k_2 und die Quadratwurzel aus der Ionenstärke, welche in den Kolumnen 7 und 8 aufgeführt sind, graphisch gegeneinander auftragen, wie in der Fig. 2 geschehen. Wir bekommen in dieser Weise eine gerade Linie durch die vier Punkte, und zwar hat diese Gerade die Neigung 0·46:

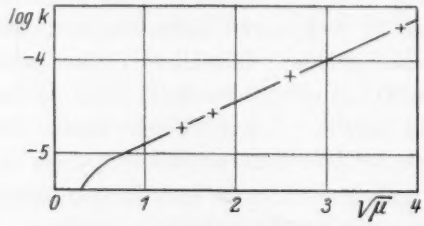


Fig. 2. Säurespaltung der Acetessigsäure in *NaOH*.

$$\log k_2 = c + 0{\cdot}46\sqrt{M}.$$

(Wenn wir statt der Molarität die Normalität in Kolumne 8 verwendet hätten, würde die Linie leicht gekrümmt werden, doch

kaum ausserhalb der Fehlergrenzen und hätte die Neigung 0·50. Dies ändert also nichts Wesentliches.)

Diese Neigung 0·46 gilt also zwischen den Natronkonzentrationen 2·0 bis 15 molar. Wir werden uns jetzt erinnern, dass wir auf der S. 83 in der Figur der Brombernsteinsäurezerspaltung zwischen den Natronkonzentrationen 0·5 bis 2·0 für dieselbe Neigung den Wert 0·48 fanden. In beiden Fällen hatten wir mit (nahe) geraden Linien zu tun, welche wir wohl extrapolieren dürfen. Es ist auffallend, dass die Neutralsalzwirkung bei den zwei Reaktionen so übereinstimmend ist. In beiden Fällen haben wir aber als Lösungsmittel Natronlauge. Die Übereinstimmung legt den Schluss nahe, dass in beiden Fällen einwertige Hydroxylionen mit zweiwertigen Ionen reagieren; und es kann wohl nicht bezweifelt werden, dass es sich um Enolationen handelt.

Wir können also behaupten: Die Säurespaltung der Acetessigsäure ist eine bimolekulare Reaktion zwischen den Hydroxylionen und den doppelt geladenen Acetacetationen:

$$CH_3 . CO^- = CH . COO^- + OH^- + H_2O = CH_3COO^- + CH_3COO^- + OH^-$$

also eine Basenkatalyse, und diese Reaktion zeigt einen starken positiven primären Salzeffekt.

Inwieweit andere Protonakzeptoren oder basische Moleküle im Sinne Brönsteds als das Hydroxylion diese Reaktion katalysieren, wie es z. B. bei der Glucosemutarotation geschieht, ist wohl nicht möglich zu entscheiden, weil ein Zusatz von einem solchen Agens zu diesen konzentrierten Lösungen auch in nicht berechenbarer Weise den Salzeffekt ändern würde, so dass es unmöglich wäre, die neue Reaktion herauszuschälen.

8. Die Zersetzung der Brombernsteinsäure in neutralen und sauren verdünnten Lösungen.

Die in diesem Abschnitt zu beschreibenden Versuche sind mit einer Konzentration der Brombernsteinsäure von nur 0·02 und bei Gegenwart von Puffersubstanzen ausgeführt. Hierdurch wurde erreicht, dass die Lösung während der Reaktion ihre Zusammensetzung nicht erheblich änderte. Es wurde daher möglich, einfache monomolekulare Reaktionskonstanten zu messen, wodurch sich die Verhältnisse ungemein klarer und durchsichtiger ergeben. Werden Puffersubstanzen ausgelassen, so komplizieren sich die Zeitgesetze in ganz unübersichtlicher Weise, wegen der Bildung der Laktonäpfelsäure,

die nicht nur mit unbekannter Geschwindigkeit weiter zerfällt, sondern auch Brombernsteinsäure zurückbildet und wohl auch andere, neue Substanzen hervortreten lässt, von deren Verhältnissen wir gar nichts wissen. Jedenfalls steht fest, dass acidimetrische Bestimmungen, die nicht die primäre Reaktion: Bromabspaltung, messen, ziemlich wertlos sind, ehe zuerst diese klargelegt ist, denn sie messen eine Folgereaktion, die weitere Hydrolyse der Laktonäpfelsäure, welche selbst eine Aciditätsfunktion und nicht einzeln untersucht ist. Nur in dem Falle, dass die Laktonäpfelsäure im Vergleich mit der Brombernsteinsäure schnell zerfällt, kann man aus den acidimetrischen Bestimmungen Schlüsse über die Reaktionsfähigkeit der letzteren ziehen, wenn auch es natürlich immer vorteilhafter ist, die Reaktion bromometrisch exakt zu verfolgen. Ein solcher Fall sind die stark sauren Lösungen; hier ist der Unterschied zwischen acidimetrischer und bromometrischer Titrierung ziemlich klein.

So verfolgte Wolf Müller[1]) die Reaktion in stark sauren Lösungen und konnte nachweisen, dass ihre Geschwindigkeit der Wasserstoffionenkonzentration umgekehrt proportional war, wenn auch die Komplikation der „chemischen Induktion" die Versuche verzerrte.

Holmberg[2]) zeigte die grosse Verschiedenheit zwischen den acidimetrischen und bromometrischen Titrierungen und erklärte sie durch die Annahme der Laktonäpfelsäure, welche er zuletzt auch isolieren konnte. Er fand auch, dass diese sehr reaktionsfähig ist, indem sie allerlei Anionen addieren kann unter Bildung substituierter Bernsteinsäuren. In diesem Zusammenhange ist also von Interesse, dass sie Bromidionen addiert unter Rückbildung von Brombernsteinsäure. G. Senter[3]) war der Ansicht, dass der Unterschied zwischen den zwei Titrierungsmethoden auf der Bildung komplexer Säuren beruht; er hatte Bromessigsäure untersucht und auch hier dieselbe Komplikation gefunden. Er schlug die Formel vor:

$$CH_2Br\,.\,COO^- + CH_2Br\,.\,COO^- = CH_2Br\,.\,COO\,.\,CH_2\,.\,COO^- + Br^-,$$

und meinte, dass bei Brombernsteinsäure analoge Verbindungen auftreten. Holmberg findet dies in konzentrierteren Lösungen wohl möglich. Nun ist ja nicht notwendig anzunehmen, dass diese sich nach der obigen Formel Senters bilden. Vielmehr werden wir die

[1]) W. Müller, Z. physikal. Chem. **41**, 483. 1902. [2]) B. Holmberg, Ber. **45**, 1713. 1912. J. pr. Chem. (2) **87**, 456. 1913; **88**, 553. 1913; Arkiv för Kemi **6**, Nr. 23. 1917. Ber. **60**, 2198. 1927. [3]) G. Senter, Ber. **45**, 2318. 1912.

reaktionsfähige Laktonäpfelsäure zu Hilfe nehmen. Nach HOLMBERG ist es nur die undissoziierte Säure, die Anionen addieren kann, ihre Ionen besitzen (wenigstens nahe) nicht diese Fähigkeit. Die komplexen Bernsteinsäuren würden sich dann nach folgender Formel bilden:

$$\begin{array}{l} CH_2 . CH . COOH \\ | \qquad\quad | \\ CO\_O \end{array} + R^- = {}^-OCO . CH_2CHR . COOH.$$

Infolge dieser komplizierten Verhältnisse verzichtet HOLMBERG grösstenteils auf die genaue mathematische Behandlung des Versuchsmaterials und legt grösseres Gewicht auf Anhaltspunkte für die präparative Arbeit. Sein Hauptziel ist die Aufklärung der WALDENschen Umkehrungen bei den hier vorkommenden Reaktionen, weshalb er meist mit optisch aktiven Substanzen arbeitet. Ich bin nicht in dieses Arbeitsgebiet hineingedrungen und habe durchweg mit der racemischen Säure gearbeitet.

Die eingehenden und wertvollen Arbeiten von HOLMBERG und JOHANSSON werden von ZAWIDZKI und WYCZAŁKOWSKA[1]) so gut wie gar nicht beachtet. Zunächst ist auffallend, dass sie die Reaktion durch acidimetrische Titrierungen verfolgen. Sie konstatieren durch Versuch[2]), dass diese Titrierung und die bromometrische übereinstimmende Reaktionskonstanten geben, wenn sie inaktive Säure in Wasserlösung bei 75° zersetzen und meinen, dass die abweichenden Resultate HOLMBERGS darauf beruhen, dass er *l*-Brombernsteinsäure verwendet und bei 25° gearbeitet hat! Tatsächlich zerfällt eben in sauren Lösungen die Laktonäpfelsäure im Vergleich mit der Brombernsteinsäure schnell, so dass nur kleine Mengen davon in der Lösung vorhanden sind.

Es mag die wertvolle Notiz zitiert werden, dass diese Autoren finden[3]), dass in einem Fall „der studierte Prozess viel zu schnell verläuft, um genaue Geschwindigkeitsmessungen zu ermöglichen", wenn „die Hälfte des Reaktionssubstrats in 31·2 bzw. 38·5 Minuten umgewandelt wird". — Ich konnte ohne grosse Schwierigkeit die Reaktionsgeschwindigkeit noch bei einer Halbwertszeit von 15 Sekunden leidlich messen (Tabelle 8).

Nicht nur HOLMBERG und JOHANSSON werden von ZAWIDZKI und WYCZAŁKOWSKA übersehen. Loc. cit. S. 342 bis 343 meinen sie,

[1]) J. ZAWIDZKI und W. WYCZAŁKOWSKA, Bull. Acad. Polonaise A. 1928, S. 293.
[2]) Loc. cit. S. 305. [3]) Loc. cit. S. 335.

dass die zweite Dissoziationskonstante der Brombernsteinsäure bei 75° nur etwa 10^{-13} sei. Aber man findet in LANDOLT-BÖRNSTEIN die Angabe CHANDLERS[1]) für 25°: $K_2 = 3{\cdot}9 \cdot 10^{-5}$. Es ist sehr unwahrscheinlich, dass diese Konstante bei 75° um acht Zehnerpotenzen kleiner ist.

Die Unstimmigkeit zwischen acidimetrischer und bromometrischer Titrierung tritt am meisten hervor, wenn man von Dinatriumbromsuccinat ausgeht. ZAWIDZKI und WYCZAŁKOWSKA zitieren einige Versuche JOHANSSONS und finden seine Resultate „merkwürdig". Selbst machen sie Versuche bei 55° und 75°, aber bei 75° immer nur mit acidimetrischer Titrierung. Sie scheinen die Bildung der Laktonäpfelsäure bei 25° und auch bei 55° zu akzeptieren, aber meinen, dass bei „höherer Temperatur (oberhalb von etwa 55°) sowohl die Brombernsteinsäure selber wie auch deren saure und neutrale Salze primär Bromwasserstoff abspalten werden, wodurch zunächst Fumarsäure entsteht, die nachträglich infolge von Anlagerung von Wasser sich in Äpfelsäure verwandelt", dass also auch in saurer und neutraler Lösung die primäre Zersetzung der Brombernsteinsäure in zwei Richtungen hin erfolgen kann. In den Zersetzungsprodukten des Dinatriumbromsuccinats finden sie wie früher W. MÜLLER und F. SUCKERT[2]) und auch HOLMBERG doch nur Äpfelsäure. Dies erklären sie durch die schnelle Wasseranlagerung an die Fumarsäure (!), versäumen aber zu kontrollieren, wie schnell diese Reaktion einzeln vor sich geht. Ich werde zu diesem Gegenstand zurückkommen.

Meine eigenen kinetischen Versuche sind ganz wie die schon beschriebenen Versuche in alkalischer Lösung ausgeführt. 197 mg Brombernsteinsäure wurden also in 50 cm^3 Pufferlösung von angegebener Temperatur gelöst und Proben von 5 cm^3 ausgenommen und nach VOLHARD das Bromidion titriert. Die Reaktionskonstante wurde auch ganz wie auf S. 76 beschrieben ausgerechnet. Das Ergebnis dieser Versuche findet sich in den Tabellen 33 bis 50. Zuerst wird die Zusammensetzung der Reaktionsmischung angegeben, wobei beachtet wird, dass die Normalitäten immer nach den Formeln molekularnormal sind, nicht etwa äquivalentnormal. In den Tabellen sind angegeben die Reaktionszeiten in Minuten, verbrauchtes 0·05 norm.

[1]) CHANDLER, J. Amer. Chem. Soc. **30**, 694. 1908. [2]) W. MÜLLER und F. SUCKERT, Ber. **37**, 2598. 1904.

Ammonrhodanid in Kubikzentimeter, die Konzentration der unzersetzten Brombernsteinsäure in Zentimol pro Liter und zuletzt deren Logarithmus. Der Endpunkt der Reaktion ist wie früher Mittel aus zwei meist übereinstimmenden Titrierungen. Unter jede Tabelle kommt die Reaktionskonstante.

Die Versuche 49 und 50 sind bei 25° ausgeführt, um den Temperaturkoeffizient zu geben, sonst sind sie mit den Versuchen 34 und 35 identisch.

Versuche in neutraler und saurer Lösung bei 50°.

Versuch 33. Boratpuffer: 0·05 norm. $Na_2B_4O_7$ + 0·02 norm. Na_2Brsu.

t	Rhodanid	Rest	log	t	Rhodanid	Rest	log
1	2·45	1·85	267	4	2·10	1·50	176
2	2·33	1·73	238	5	2·00	1·40	146
3	2·22	1·62	209	7	1·80	1·20	079
				∞	0·60		

$k = 0·0313$.

Versuch 34. Boratpuffer: 0·0125 norm. $Na_2B_4O_7$ + 0·02 norm. Na_2Brsu.

t	Rhodanid	Rest	log	t	Rhodanid	Rest	log
1	2·41	1·82	260	4	2·09	1·50	176
2	2·31	1·72	236	6	1·88	1·29	110
3	2·19	1·60	204	7	1·78	1·19	075
				∞	0·59		

$k = 0·0308$.

Versuch 35. Boratpuffer: 0·0125 norm. $Na_2B_4O_7$ + 0·02 norm. Na_2Brsu.

t	Rhodanid	Rest	log	t	Rhodanid	Rest	log
1	2·42	1·83	262	5	2·00	1·41	149
2	2·32	1·73	238	6	1·89	1·30	114
3	2·20	1·61	207	7	1·80	1·21	082
				∞	0·59		

$k = 0·0302$.

Versuch 36. Phosphatpuffer: 0·1 norm. $(K, Na)_{1·6}H_{1·4}PO_4$ + 0·02 norm. Na_2Brsu.

t	Rhodanid	Rest	log	t	Rhodanid	Rest	log
1	2·42	1·81	258	5	2·00	1·39	143
3	2·21	1·60	204	6	1·90	1·29	110
4	2·09	1·48	170	7	1·80	1·19	075
				∞	0·61		

$k = 0·0304$.

Versuch 37. Acetatpuffer: 0·2 norm. $H_{0·2}Na_{0·8}Ac$ + 0·02 norm. Na_2Brsu.

t	Rhodanid	Rest	log	t	Rhodanid	Rest	log
2	2·34	1·75	243	5	2·05	1·46	164
3	2·25	1·65	218	6	1·94	1·35	130
4	2·14	1·55	190	7	1·86	1·27	104
				∞	0·59		

$k = 0·0281$.

Versuch 38. Acetatpuffer: 0·2 norm. $H_{0·5}Na_{0·5}Ac$ + 0·02 norm. Na_2Brsu.

t	Rhodanid	Rest	log	t	Rhodanid	Rest	log
1	2·47	1·87	272	9	1·85	1·25	096
3	2·32	1·72	235	11	1·72	1·12	049
7	1·98	1·38	140	13	1·60	1·00	000
				∞	0·60		

$k = 0·0228$.

Versuch 39. Acetatpuffer: 0·2 norm. $H_{0·8}Na_{0·2}Ac$ + 0·02 norm. Na_2Brsu.

t	Rhodanid	Rest	log	t	Rhodanid	Rest	log
1	2·49	1·89	277	13	1·905	1·305	116
4	2·35	1·75	243	16	1·79	1·19	076
7	2·20	1·60	204	19	1·68	1·08	034
				∞	0·60		

$k = 0·0139$.

Versuch 40. Phthalatpuffer: 0·10 norm. Phthalsäure + 0·02 norm. H_2Brsu + 0·10 norm. $NaOH$.

t	Rhodanid	Rest	log	t	Rhodanid	Rest	log
10	2·31	1·96	292	40	1·73	1·38	140
20	2·10	1·75	243	50	1·58	1·23	090
30	1·89	1·54	187	60	1·46	1·11	045
				∞	0·35		

$k = 0·00497$.

Versuch 41. Phthalatpuffer: 0·10 norm. Phthalsäure + 0·02 norm. H_2Brsu + 0·07 norm. $NaOH$.

t	Rhodanid	Rest	log	t	Rhodanid	Rest	log
1	2·54	2·04	310	60	1·95	1·45	161
30	2·23	1·73	238	75	1·84	1·34	127
45	2·08	1·58	198	90	1·74	1·24	093
				∞	0·50		

$k = 0·00245$.

Versuch 42. Phthalatpuffer: 0·10 norm. Phthalsäure + 0·02 norm. H_2Brsu + 0·035 norm. $NaOH$.

t	Rhodanid	Rest	log	t	Rhodanid	Rest	log
1	2·53	1·96	292	81	2·15	1·58	198
20	2·44	1·87	272	100	2·08	1·51	179
40	2·34	1·77	248	120	2·00	1·43	156
				∞	0·57		

$k = 0·00116$.

Versuch 43. Sulfatpuffer: 0·10 norm. H_2SO_4 + 0·02 norm. H_2Brsu + 0·18 norm. $NaOH$.

t	Rhodanid	Rest	log	t	Rhodanid	Rest	log
28	2·45	1·82	260	116	2·13	1·50	176
63	2·32	1·69	228	138	2·06	1·43	155
				∞	0·63		

$k = 0·000963$.

Versuch 44. Sulfatpuffer: 0·10 norm. H_2SO_4 + 0·02 norm. H_2Brsu + 0·15 norm. $NaOH$.

t	Rhodanid	Rest	log	t	Rhodanid	Rest	log
1	2·56	1·97	294	99	2·36	1·77	248
44	2·475	1·885	276	195	2·19	1·60	204
				∞	0·59		

$k = 0·000474$.

Versuch 45. Salpetersäure 0·10 norm. + 0·02 norm. H_2Brsu.

t	Rhodanid	Rest	log	t	Rhodanid	Rest	log
297	2·43	1·855	268	1320	2·11	1·535	186
579	2·36	1·785	252	2772	1·77	1·195	078
				∞	0·575		

$k = 0·000072$.

Versuch 46. Perchlorsäure 0·10 norm. + 0·02 norm. H_2Brsu.

t	Rhodanid	Rest	log	t	Rhodanid	Rest	log
1	2·52	1·95	290	1290	2·15	1·58	199
458	2·37	1·80	255	1897	2·03	1·46	164
				∞	0·57		

$k = 0·000067$.

Versuch 47. Salpetersäure 0·30 norm. + 0·02 norm. H_2Brsu.

t	Rhodanid	Rest	log	t	Rhodanid	Rest	log
1	2·52	1·95	290	2847	2·14	1·57	196
1390	2·315	1·745	242	3437	2·06	1·49	173
1947	2·25	1·68	225	4274	1·985	1·415	151
				∞	0·57		

$k = 0·0000328$.

Versuch 48. Perchlorsäure 1·0 norm. + 0·02 norm. H_2Brsu.

t	Rhodanid	Rest	log	t	Rhodanid	Rest	log
1	2·48	1·93	2856	2000	2·37	1·82	2601
540	2·45	1·90	2788	3415	2·30	1·75	2430
1399	2·40	1·85	2672	4270	2·245	1·695	2292
				∞	0·55		

$k = 0{\cdot}0000128$.

Versuche in neutraler Lösung bei 25°.

Versuch 49. Boratpuffer: 0·0125 norm. $Na_2B_4O_7$ + 0·02 norm. H_2Brsu.

t	Rhodanid	Rest	log	t	Rhodanid	Rest	log
20	2·45	1·875	273	80	2·22	1·645	216
40	2·37	1·795	254	100	2·14	1·565	194
60	2·30	1·725	237	120	2·07	1·495	175
				∞	0·575		

$k = 0{\cdot}000994$.

Versuch 50. Boratpuffer: 0·0125 norm. $Na_2B_4O_7$ + 0·02 norm. H_2Brsu.

t	Rhodanid	Rest	log	t	Rhodanid	Rest	log
20	2·45	1·875	273	80	2·22	1·645	216
40	2·37	1·795	254	100	2·14	1·565	194
60	2·30	1·725	237	120	2·07	1·495	175
				∞	0·575		

$k = 0{\cdot}000994$.

Tabelle 51. Zusammenstellung der Versuche in verdünnter, neutraler und saurer Lösung.

Versuche in Boratpuffer, p_H etwa 9·2:

A. Nr. 33 bis 35. $t = 50{\cdot}0°$: $k = 0{\cdot}0313$, $= 0{\cdot}0308$, $= 0{\cdot}0302$, Mittelwert **$k = 0{\cdot}0308$.**

B. Nr. 49 bis 50. $t = 25{\cdot}0°$: $k = 0{\cdot}000994$, $= 0{\cdot}000994$, Mittelwert **$k = 0{\cdot}000994$.**

Versuch in Phosphatpuffer Nr. 36, p_H etwa 6·9: $k = 0{\cdot}0304$.

Versuche in Acetatpuffer.

Nr.	k	Na^+	Essigsäure	Brombernsteinsäure
37	0·0281	0·20	0·20	0·02
38	0·0228	0·14	0·20	0·02
39	0·0139	0·08	0·20	0·02

Tabelle 51 (Fortsetzung).

Versuche in Phthalatpuffer.

Nr.	k	Na^+	Phthalsäure	Brombernsteinsäure
40	0·00497	0·10	0·10	0·02
41	0·00245	0·07	0·10	0·02
42	0·00116	0·035	0·10	0·02

Versuche in Sulfatpuffer.

Nr.	k	Na^+	Schwefelsäure	Brombernsteinsäure
43	0·000963	0·18	0·10	0·02
44	0·000474	0·15	0·10	0·02

Versuche in freier Mineralsäure.

Nr.	k	HNO_3	$HClO_4$	Brombernsteinsäure
45	0·000072	0·10	—	0·02
46	0·000067	—	0·10	0·02
47	0·0000328	0·30	—	0·02
48	0·0000128	—	1·0	0·02

In der Tabelle 51 sind die Ergebnisse zusammengefasst.

In den Versuchen in Boratpuffer (33 bis 35, 49 bis 50) kommt alle Brombernsteinsäure nur in Form doppelt geladener Moleküle vor und die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit ist die der Reaktion:

$$^-OCO.CH_2CHBr.COO^- = CH_2CH.COO^- + Br^-,$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CO.O$$

also der Laktonäpfelsäurebildung, denn die in alkalischer Lösung auftretende Fumarsäurebildung fehlt hier. Die weitere Aufspaltung des Laktonringes geht ziemlich langsam vor sich und kann durch acidimetrische Titrierung verfolgt werden, was hier nicht geschehen ist.

Der Versuch in Phosphatpuffer (36) zeigt dieselbe oder etwas kleinere Reaktionsgeschwindigkeit; auch hier ist so gut wie alles Succinat doppelt ionisiert.

Bei den Versuchen in Acetatpuffer (37 bis 39) ist ausser der Reaktionskonstante die Natriumionkonzentration und die Gesamtkonzentrationen der Essigsäure und Brombernsteinsäure angegeben. Wir werden bald aus diesen Versuchen die zweite Dissoziationskonstante der Brombernsteinsäure berechnen. Hier ist nämlich diese Säure teils einfach, teils doppelt ionisiert.

Die Versuche in Phthalatpuffer (40 bis 42) sind ähnlich angegeben. Aus den bekannten Dissoziationskonstanten der Säuren und Aktivitätskoeffizienten der Anionen können wir aus den angegebenen Bruttokonzentrationen die einzelnen Ionenkonzentrationen berechnen. Die Reaktionskonstante der doppelt geladenen Succinationen ist aus Versuchen 33 bis 35 bekannt; hier bekommen wir die Konstante der einfach geladenen Ionen. Die Brombernsteinsäure ist hier hauptsächlich einfach ionisiert.

Ganz ähnlich werden die zwei Versuche in Sulfatpuffer (43 bis 44) berechnet.

Die Versuche in starker Mineralsäure schliesslich (45 bis 48) entscheiden, ob die freie, nicht ionisierte Brombernsteinsäure eine Zerfallsgeschwindigkeit besitzt oder nicht. Es erweist sich, dass dies nicht der Fall ist; die kleinen Reaktionskonstanten entsprechen nur dem kleinen Gehalt an primären Succinationen.

Wir werden zuerst die Versuche 37 bis 39 berechnen. Hierzu werden wir die früher bestimmten Dissoziationskonstanten verwenden, sowie die Aktivitätskoeffizienten der Acetationen. Für die Aktivitätskoeffizienten der Bromsuccinationen werden wir diejenigen der Succinationen verwenden. Weil diese beiden Ionen so gleich sind, dürfte dies berechtigt sein.

Im Versuch 37 ist $k = 0{\cdot}0281$; die Geschwindigkeit, wenn nur doppelt geladene Ionen anwesend sind, ist $k = 0{\cdot}0308$. Durch preliminäres Berechnen der vier Versuche in sauren Lösungen (45 bis 48) wird die Reaktionsgeschwindigkeit der einfach geladenen Ionen zu $k = 0{\cdot}0021$ gefunden. Im Versuch 37 ist keine nichtionisierte Säure anwesend. Dann können wir das Verhältnis der Konzentrationen der sekundären und primären Ionen

$$[C_4H_3BrO_4^{--}] : [C_4H_4BrO_4^{-}] = \frac{0{\cdot}0281 - 0{\cdot}0021}{0{\cdot}0308 - 0{\cdot}0281}$$

setzen. Nun ist die Bruttokonzentration 0·02; daher wird die Konzentration der primären Ionen 0·00188 und die der sekundären $= 0{\cdot}01812$. Die Natriumionkonzentration ist hier 0·20; denselben Wert hat die Bruttokonzentration der Essigsäure. Jetzt können wir berechnen: die freie Essigsäure zu 0·0381 und die Acetationen zu 0·1619. Aus den jetzt gefundenen Zahlen ergibt sich die Ionenstärke zu 0·218. Es ist nunmehr leicht, die nötigen Aktivitätskoeffizienten aus den früher gegebenen Tabellen oder Interpolationsformeln zu finden. Wir gehen sogleich zu den „apparenten Dissoziationskon-

stanten" über und finden diese für Essigsäure zu $pk = 4{\cdot}625$ und für die erste Dissoziation der Brombernsteinsäure zu $pk_1 = 2{\cdot}496$. Das p_H der Lösung berechnet sich jetzt zu $4{\cdot}625 + \log \frac{0{\cdot}1619}{0{\cdot}0381} = 5{\cdot}253$. Hieraus ist ersichtlich, dass man die undissoziierte Säure vernachlässigen kann; denn ihre Konzentration beträgt nur 0·000003. Aus dem p_H der Lösung können wir die apparente zweite Dissoziationskonstante der Brombernsteinsäure berechnen, weil wir die Konzentrationen ihrer primären und sekundären Ionen kennen. Dieselbe ergibt sich zu $pk_2 = 5{\cdot}253 + \log \frac{0{\cdot}00188}{0{\cdot}01812} = 4{\cdot}269$. Der Logarithmus des Verhältnisses der Aktivitätskoeffizienten der beiden Ionen bei der betreffenden Ionenstärke ist nach obigem schätzbar, und wir bekommen endlich das Resultat, die zweite Dissoziationskonstante $pK_2 = 4{\cdot}720$.

Den Versuch 38 berechnen wir ganz ähnlich. Von der Konstante 0·0228 ausgehend, setzen wir zunächst

$$[C_4H_3BrO_4^{=}] : [C_4H_4BrO_4^{-}] = \frac{0{\cdot}0228 - 0{\cdot}0021}{0{\cdot}0308 - 0{\cdot}0228}$$

und rechnen wie oben. Wir bekommen die Ionenstärke 0·155. Die undissoziierte Brombernsteinsäure berechnet sich in diesem Versuch zu 0·00004. Dies könnte man zwar ohne erheblichen Fehler vernachlässigen, aber wir wollen doch hierfür korrigieren; beim nächsten Versuch wird die Korrektion grösser und kann nicht versäumt werden. Wir rechnen wie folgt:

Die Reaktionskonstante 0·0228 bedeutet die mittlere Reaktionskonstante sämtlicher anwesenden Arten von Brombernsteinsäuremolekülen, deren gesamte Konzentration 0·02 beträgt. Nun wird unten gezeigt, dass die undissoziierte Säure stabil ist. Die aktuelle Reaktionsgeschwindigkeit des ionisierten Anteils der Säure ist deshalb grösser als 0·0228, und zwar im Verhältnis 0·02000 : 0·01996. Wir werden also für die mittlere Reaktionskonstante des ionisierten Anteils setzen $k = 0{\cdot}02285$ und hieraus

$$[C_4H_3BrO_4^{=}] : [C_4H_4BrO_4^{-}] = \frac{0{\cdot}02285 - 0{\cdot}0021}{0{\cdot}0308 - 0{\cdot}02285}.$$

Weil wir früher fanden $[C_4H_5BrO_4] = 0{\cdot}00004$, wird jetzt $[C_4H_4BrO_4^{-}] = 0{\cdot}00554$ und $[C_4H_3BrO_4^{=}] = 0{\cdot}01442$. Die Konzentration der Natriumionen ist hier 0·14 und die der Essigsäure ergibt sich zu 0·0944 und die der Acetationen zu 0·1056. Bei dieser Ionenstärke ist die Dissoziationskonstante der Essigsäure $pk = 4{\cdot}642$ und die erste

Konstante der Brombernsteinsäure $pk_1 = 2{\cdot}519$. Das p_H ist somit $4{\cdot}642 + \log \frac{0{\cdot}1056}{0{\cdot}0944} = 4{\cdot}690$. Die apparente zweite Konstante der Brombernsteinsäure wird $4{\cdot}690 + \log \frac{0{\cdot}00554}{0{\cdot}01442} = 4{\cdot}275$. Durch Addition von $\log \frac{f^-}{f^=}$ bekommen wir endlich $pK_2 = 4{\cdot}677$.

Der Versuch 39 wird auch zuerst mit Verwendung der Konstante 0·0139 berechnet, wodurch wir finden: Ionenstärke = 0·088, pk der Essigsäure = 4·666 und pk_1 der Brombernsteinsäure = 2·551. Versäumen wir die undissoziierte Brombernsteinsäure, erhalten wir $[C_4H_4BrO_4^-] = 0{\cdot}01178$ und $[C_4H_3BrO_4^=] = 0{\cdot}00822$ und aus $[Na^+] = 0{\cdot}08$, $[HAc] = 0{\cdot}1482$ und $[Ac^-] = 0{\cdot}0518$. Hieraus finden wir $p_H = 4{\cdot}210$. Jetzt berechnet sich die undissoziierte Brombernsteinsäure zu 0·00026. Wir werden demnach die Reaktionskonstante mit dem Faktor $\frac{0{\cdot}02000}{0{\cdot}01974}$ korrigieren, wodurch wir $k = 0{\cdot}01408$ erhalten. Machen wir jetzt die Rechnung aufs neue, bekommen wir $[C_4H_3BrO_4^=] = 0{\cdot}00824$, $[C_4H_4BrO_4^-] = 0{\cdot}01151$ und $[C_4H_5BrO_4] = 0{\cdot}00025$; weiter $[HAc] = 0{\cdot}1480$ und $[Ac^-] = 0{\cdot}0520$. Aus den zwei letzten Daten berechnet sich das $p_H = 4{\cdot}666 + \log \frac{0{\cdot}0520}{0{\cdot}1480} = 4{\cdot}212$ und weiter $pk_2 = 4{\cdot}212 + \log \frac{0{\cdot}01151}{0{\cdot}00824} = 4{\cdot}357$. Schliesslich ist $\log \frac{f^-}{f^=}$ hinzuzufügen und wir erhalten $pK_2 = 4{\cdot}694$.

Von diesen drei Werten der pK_2, nämlich 4·720, 4·677 und 4·694 ist der erste nicht so zuverlässig, weil hier das Verhältnis zwischen den zwei- und einwertigen Ionen nahe 10 beträgt. Wenn wir deshalb nicht dieser Bestimmung volles Gewicht beilegen, können wir als Mittel für die zweite Dissoziationskonstante der Brombernsteinsäure setzen: $pK_2 = 4{\cdot}69$. Die Übereinstimmung zwischen den drei Bestimmungen ist sehr gut.

Die Berechnung hat mit den Anfangskonzentrationen der Lösung stattgefunden. Dies ist natürlich nicht ganz richtig, weil die Zusammensetzung der Lösung während der Reaktion sich etwas ändert, doch ist diese Fehlerquelle unbedeutend. Bei den eben besprochenen Versuchen sind während der gemessenen Reaktionszeit kaum neue Säureäquivalente gebildet, und deshalb ist die Acidität der Lösung nahe unverändert. Auch sonst wäre natürlich die Verwendung von Puffersubstanzen von grossem Vorteil, weil die Acidität doch ziemlich konstant gehalten werden kann, und man kann umgehen, die aller-

kompliziertesten Zerfallsgesetze herleiten zu müssen, wie es ZAWIDZKI und WYCZAŁKOWSKA getan haben.

Die letzte Dezimale der Angaben ist natürlich durchweg unsicher; sie ist mitgeschleppt worden, damit nicht durch die Rechnung neue Fehler herbeigeführt werden. Auch mag hervorgehoben werden, dass der Wert 4·69 für das pK_2 der Brombernsteinsäure natürlich auf dem Wert 4·788 für das pK der Essigsäure beruht, so dass ein Fehler in diesem auch in jenem zurückkommt.

Dann werden wir die drei Versuche in Phthalatpuffer (40 bis 42) berechnen. Wir kennen jetzt alle Dissoziationskonstanten ausser der zweiten der Phthalsäure. Es genügt aber, einen angenäherten Wert zu kennen, und wir werden die apparente Konstante $pk_2 = 5{\cdot}2$ setzen. Sonst verwenden wir auch hier die früher bestimmten Aktivitätskoeffizienten. — Aus den bekannten Bruttokonzentrationen von Phthalsäure = 0·10 und von Brombernsteinsäure = 0·02 und den apparenten Dissoziationskonstanten berechnen wir zunächst die einzelnen Ionenkonzentrationen, und zwar durch wiederholte Approximationen.

Im Versuch 40, wo die Reaktionsgeschwindigkeit $k = 0{\cdot}00497$ ist, finden wir zuerst durch eine vorläufige Rechnung, dass die Ionenstärke etwa 0·105 beträgt. Hieraus können wir berechnen, dass die apparenten Dissoziationskonstanten betragen: für Phthalsäure $pk_1 = 2{\cdot}872$ und für Brombernsteinsäure $pk_1 = 2{\cdot}541$ und $pk_2 = 4{\cdot}33$.

Wir gehen von den angenäherten Werten aus: Konzentration der Phthalsäure = 0·02, primäres Phthalation = 0·08. Hieraus ergibt sich $p_H = 2{\cdot}872 + \log 4 = 3{\cdot}473$. Aus diesem Wert bekommen wir sekundäre Phthalationen = 0·0016, und für die Brombernsteinsäure $[C_4H_5BrO_4] = 0{\cdot}00186$, $[C_4H_4BrO_4^-] = 0{\cdot}01593$ und $[C_4H_3BrO_4^=] = 0{\cdot}00222$. Weiter ist $H^+ = 0{\cdot}0003$ und $Na^+ = 0{\cdot}10$. Jetzt finden wir einen verbesserten Wert für die primären Phthalationen: 0·1003 — 0·0032 — 0·01593 — 0·00444 = 0·0767. Wir wiederholen die Rechnung mit diesen genaueren Werten und bekommen als nächsten Schritt $[C_8H_5O_4^-] = 0{\cdot}0781$. Jetzt setzen wir mit dem Wert 0·0778 fort und bekommen $[C_8H_4O_4^=] = 0{\cdot}0013$, $[C_8H_6O_4] = 0{\cdot}0209$, $[C_4H_5BrO_4] = 0{\cdot}00199$, $[C_4H_4BrO_4^-] = 0{\cdot}01595$, $[C_4H_3BrO_4^=] = 0{\cdot}00206$ und $[H^+] = 0{\cdot}0004$, während p_H den Wert 3·443 annimmt. Hier ist 0·1000 + 0·0004 — 0·0026 — 0·01595 — 0·00412 = 0·0777, so dass die Rechnung jetzt konvergiert hat. Die Ionenstärke, die oben gleich 0·105 gesetzt wurde, ergibt sich nunmehr zu 0·104.

Aus der so bestimmten Konzentration der sekundären Bromsuccinationen berechnen wir ihren Anteil in der Reaktionskonstante. Dieser beträgt $\frac{0{\cdot}00206}{0{\cdot}02} \cdot 0{\cdot}0308 = 0{\cdot}00317$. Der Rest ist $0{\cdot}00497 - 0{\cdot}00317 = 0{\cdot}00180$. Diese Umsetzung schreiben wir den primären Bromsuccinationen zu und finden so ihre eigene Reaktionskonstante $\frac{0{\cdot}02}{0{\cdot}01595} \cdot 0{\cdot}00180 = \mathbf{0{\cdot}00226}$.

In ganz derselben Weise berechnen wir den Versuch 41. Wir setzen hier mit genügender Genauigkeit die Ionenstärke $= 0{\cdot}70$ und bekommen aus diesem Ansatz die apparenten Dissoziationskonstanten: Phthalsäure $pk_1 = 2{\cdot}888$, Brombernsteinsäure $pk_1 = 2{\cdot}564$, $pk_2 = 4{\cdot}38$. Durch wiederholtes Approximieren wie oben erhält man schliesslich die folgenden Ionenkonzentrationen: $[Na^+] = 0{\cdot}07$, $[H^+] = 0{\cdot}0013$, $[C_8H_6O_4] = 0{\cdot}0443$, $[C_8H_5O_4^-] = 0{\cdot}0554$, $[C_8H_4O_4^=] = 0{\cdot}0003$, $[C_4H_5BrO_4] = 0{\cdot}00533$, $[C_4H_4BrO_4^-] = 0{\cdot}01409$, $[C_4H_3BrO_4^=] = 0{\cdot}00058$ und den Wert für $p_H = 2{\cdot}986$. Die Ionenstärke wird 0·72. Die sekundären Bromsuccinationen verursachen eine Reaktionskonstante von 0·00089, während die ganze Geschwindigkeit 0·00245 beträgt. Die primären Ionen verursachen also den Rest 0·00156, woraus sich die Reaktionskonstante dieser Ionen zu $\frac{0{\cdot}02}{0{\cdot}01409} \cdot 0{\cdot}00156 = \mathbf{0{\cdot}00221}$ ergibt.

In Versuch 42 zeigt sich zuerst, dass die Ionenstärke etwa 0·039 beträgt. Dies gibt folgende apparente Dissoziationskonstanten: Phthalsäure $pk_1 = 2{\cdot}910$, Brombernsteinsäure $pk_1 = 2{\cdot}592$, $pk_2 = 4{\cdot}44$. Hieraus wird erhalten: $[Na^+] = 0{\cdot}035$, $[H^+] = 0{\cdot}0035$, $[C_8H_6O_4] = 0{\cdot}0707$, $[C_8H_5O_4^-] = 0{\cdot}0293$, während die sekundären Phthalationen versäumt werden können, $[C_4H_5BrO_4] = 0{\cdot}01069$, $[C_4H_4BrO_4^-] = 0{\cdot}00920$; $[C_4H_3BrO_4^=] = 0{\cdot}00011$. Das p_H wird hier 2·527. Die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit ist hier $k = 0{\cdot}00116$ und hiervon rührt 0·00017 von den sekundären Ionen her. Der Rest beträgt 0·00099, und $\frac{0{\cdot}02}{0{\cdot}00920}$ hiervon ist **0·00215**. Die drei Versuche geben also für die Zerspaltungsgeschwindigkeit der primären Ionen gut übereinstimmende Werte.

Eine kleine Unsicherheit wird durch die Einführung der Wasserstoffionenkonzentrationen verursacht; diese sind aus den Wasserstoffionenaktivitäten mit Hilfe geschätzter Aktivitätskoeffizienten berechnet. Diese Schätzung muss natürlich unsicher sein; doch kommt

dies nicht so viel bei diesen Versuchen zur Geltung; bei den folgenden Versuchen wird diese Fehlerquelle grösser.

Die zwei folgenden Versuche sind mit Sulfat als Puffersubstanz ausgeführt. Im Versuch 43 beträgt die Ionenstärke 0·27 und die apparenten Dissoziationskonstanten der Brombernsteinsäure werden: $pk_1 = 2{\cdot}481$ und $pk_2 = 4{\cdot}21$. Für die apparente zweite Dissoziationskonstante der Schwefelsäure verwenden wir den früher angegebenen Wert $pk_2 = 1{\cdot}68$. Wir führen die Berechnung ganz wie früher aus und erhalten folgende Konzentrationen: $[Na^+] = 0{\cdot}18$, $[H^+] = 0{\cdot}008$, $[HSO_4^-] = 0{\cdot}020$, $[SO_4^-] = 0{\cdot}080$, $[C_4H_5BrO_4] = 0{\cdot}0122$, $[C_4H_4BrO_4^-] = 0{\cdot}0077$, $[C_4H_3BrO_4^-] = 0{\cdot}000090$. Das p_H wird 2·28. Die Reaktionskonstante wurde zu $k = 0{\cdot}000963$ gemessen. Der Anteil der sekundären Ionen beträgt 0·000140 und derjenige der primären also 0·000823. Diesen Wert multiplizieren wir jetzt mit $\frac{0{\cdot}02}{0{\cdot}0077}$ und bekommen so die spezifische Reaktionskonstante der primären Ionen gleich **0·00214.**

Im Versuch 44 ist die Ionenstärke 0·23, was für die apparenten Dissoziationskonstanten der Brombernsteinsäure gibt: $pk_1 = 2{\cdot}493$ und $pk_2 = 4{\cdot}23$. Für die Schwefelsäure werden wir auch hier den Wert $pk_2 = 1{\cdot}68$ verwenden, wie früher gefunden wurde. Die Ionenkonzentrationen ergeben sich in diesem Falle hiernach zu: $[Na^+] = 0{\cdot}15$, $[H^+] = 0{\cdot}018$, $[HSO_4^-] = 0{\cdot}037$, $[SO_4^-] = 0{\cdot}063$, $[C_4H_5BrO_4] = 0{\cdot}01582$, $[C_4H_4BrO_4^-] = 0{\cdot}00416$ und $[C_4H_3BrO_4^-] = 0{\cdot}000020$, während das p_H zu 1·91 berechnet wird. Die Reaktionskonstante wurde zu $k = 0{\cdot}000474$ gemessen und hiervon verursacht die kleine Menge der sekundären Ionen 0·000031. Der Rest ist 0·000443 und wird mit $\frac{0{\cdot}02}{0{\cdot}00416}$ multipliziert, wodurch die Zerfallsgeschwindigkeit der primären Ionen erhalten wird: **0·00213.**

Schliesslich kommen wir zu den vier Versuchen in Salpetersäure und Perchlorsäure. Für deren Berechnung müssen wir die Aktivität der Wasserstoffionen in diesen mineralsauren Lösungen kennen. Im Versuch 45 ist die Konzentration der Salpetersäure 0·10. Nach Abel, Redlich und v. Lengyel[1]) ist der mittlere Aktivitätskoeffizient in dieser Lösung = 0·7836. Wenn wir diesen Koeffizienten auch für die Wasserstoffionen verwenden, ergibt sich das p_H einer zehntelnormalen Salpetersäurelösung zu 1·106. Die apparenten Dissoziationskonstanten

[1]) Abel, Redlich und v. Lengyel, Z. physikal. Chem. **132**, 189. 1928.

der Brombernsteinsäure sind hier $pk_1 = 2{\cdot}544$ und $pk_2 = 4{\cdot}34$. Deshalb berechnet sich $[C_4H_4BrO_4^-] = 0{\cdot}00070$ und $[C_4H_3BrO_4^-] = 0{\cdot}0000004$ Letztere Konzentration ist so klein, dass wir sie ganz versäumen können. Aber durch die Dissoziation der Brombernsteinsäure ist die Wasserstoffionenkonzentration von 0·1 bis auf 0·1007 erhöht worden. Deshalb wird das $p_H = 1{\cdot}104$. Die primären Bromsuccinationen besitzen die Konzentration 0·00070 und verursachen die gemessene Reaktionskonstante 0·000072. Die primären Ionen einzeln besitzen deshalb die Konstante **0·00205.**

Für die Berechnung des Versuchs 46 ist das Ergebnis von R. SCHUHMANN[2]) zu beachten, dass die Aktivitätskoeftizienten der Perchlorsäure und Salzsäure bis an 1·1 norm. Lösungen merklich dieselben sind. Wir benutzen deshalb die Werte von GÜNTELBERG[3]) für die Koeffizienten der Salzsäure, und zwar für 0·1 norm. Lösung 0·799. Das p_H dieser Salzsäure setzen wir also gleich 1·097 und wegen der Gegenwart von Brombernsteinsäure in der Perchlorsäure das p_H der Reaktionslösung gleich 1·095. Hieraus berechnet sich $[C_4H_4BrO_4^-] = 0{\cdot}000683$, während die gemessene Reaktionskonstante $k = 0{\cdot}00067$ beträgt. Das Reaktionsvermögen der primären Ionen wird deshalb zu **0·00196** berechnet.

Versuch 47 ist in 0·3 norm. Salpetersäure ausgeführt. Durch Interpolation in der Tabelle von ABEL, REDLICH und v. LENGYEL erhalten wir für diese Säure den Aktivitätskoeffizientlogarithmus 0·141, weshalb wir das $p_H = 0{\cdot}523 + 0{\cdot}141 = 0{\cdot}664$ ansetzen. Aus der Dissoziationskonstante $pk_1 = 2{\cdot}474$ folgt jetzt $[C_4H_4BrO_4^-] = 0{\cdot}000305$. Die gemessene Reaktionskonstante ist in diesem Falle $k = 0{\cdot}0000328$ und wir finden endlich die Zerfallskonstante der primären Ionen **0·00215.**

Im Versuch 48 ist die Ionenstärke so gross, nämlich 1·0, dass eine Berechnung nicht viel wert ist, weil die Aktivitätskoeffizienten ganz unsicher sind. Das p_H wäre nach SCHUHMANN und GÜNTELBERG roh $= 0{\cdot}087$ zu setzen. Extrapoliert man den Aktivitätskoeffizientlogarithmus der primären Bromsuccinationen geradlinig von den Ionenstärken 0·2 und 0·4 bis 1·0, so erhält man 0·36. Dies dürfte zuverlässiger sein, als die früher gegebene Interpolationsformel zu verwenden. Die Dissoziationskonstante beträgt dann $pk_1 = 2{\cdot}32$

[1]) R. SCHUHMANN, J. Amer. Chem. Soc. **46**, 58. 1924. [2]) GÜNTELBERG, Z. physikal. Chem. **123**, 199. 1926.

und $[C_4H_4BrO_4^-] = 0{\cdot}000116$. Aus der gemessenen Reaktionskonstante 0·000128 folgt dann die Konstante der primären Ionen einzeln 0·00221. Es ist natürlich nur zufällig, dass diese unsichere Rechnung so gut stimmt.

Wir haben in dieser Weise acht gut übereinstimmende Werte des Reaktionsvermögens der primären Bromsuccinationen gefunden:

Phthalatpuffer	Nr. 40	$k = 0{\cdot}00226$
,,	,, 41	$k = 0{\cdot}00221$
,,	,, 42	$k = 0{\cdot}00215$
Sulfatpuffer	,, 43	$k = 0{\cdot}00214$
,,	,, 44	$k = 0{\cdot}00213$
Salpetersäure	,, 45	$k = 0{\cdot}00205$
Perchlorsäure	,, 46	$k = 0{\cdot}00196$
Salpetersäure	,, 47	$k = 0{\cdot}00215$

Diese Werte stimmen ausgezeichnet miteinander und geben das Mittel $k = 0{\cdot}00213$. Möglicherweise ist der kleine Gang in den Werten dadurch zu erklären, dass in den saureren Versuchen die Aufspaltung des Laktonringes relativ zur Hauptreaktion schneller vor sich geht und die Lösung dadurch saurer gewesen ist, als berechnet wurde. Hierdurch würde natürlich die Reaktionsgeschwindigkeit zu klein ausfallen. Übrigens ist der Gang nicht grösser, als dass er auch mit Salzeffekten und Versuchsfehlern zu erklären ist.

Die Zerspaltung der Brombernsteinsäure in verdünnten, neutralen und sauren Lösungen bei 50° in der Gegenwart von Puffersubstanzen kann also so beschrieben werden: Die sekundären Ionen zerfallen mit der Konstante 0·0308 und die primären mit der Konstante 0·00213, während die nicht ionisierten Brombernsteinsäuremoleküle merklich stabil sind.

Nun gibt es aber zwei verschiedene Arten von primären Bromsuccinationen:

$$\underset{1}{^-OCO}\,.\,\underset{2}{CHBr}\underset{3}{CH_2}\,.\,\underset{4}{COOH} \quad \text{und} \quad \underset{1}{HOCO}\,.\,\underset{2}{CHBr}\underset{3}{CH_2}\,.\,\underset{4}{COO^-}$$

Es ist natürlich zu erwarten, dass das (1)-Ion und das (4)-Ion mit ganz verschiedenen Geschwindigkeiten reagieren. Wenn die Annahme von Holmberg und Johansson richtig ist, dass die Brombernsteinsäure β-Laktonäpfelsäure bildet, ist zu erwarten, dass das (1)-Ion wie undissoziierte Säure reagiert, d. h. stabil ist, während das (4)-Ion sich wie das doppelt geladene Ion verhält. Wenn das Produkt

α-Lakton wäre, würde das umgekehrte Verhältnis zu erwarten sein. Nun ist es wohl am wahrscheinlichsten, dass die Reaktion wenigstens hauptsächlich über das β-Lakton geht. Wir wollen diesen Ansatz verfolgen.

Durch kinetische Untersuchungen kann man natürlich nicht zwischen diesen zwei Ionenarten entscheiden, weil sie immer in proportionalen Mengen vorkommen. Es gilt mit obiger Bezeichnung:

$$\frac{(h^+)(HBrsu^-1)}{(H_2Brsu)} = K_1^1, \quad \frac{(h^+)(HBrsu^-4)}{(H_2Brsu)} = K_1^4.$$

Die Aktivitätskoeffizienten der zwei verschiedenen Ionen sind sicher sehr nahe gleich. Wir können deshalb $HBrsu^-$ (ohne Index) für jedes beliebige primäre Ion schreiben und erhalten durchAddition:

$$\frac{(h^+)\,(HBrsu^-)}{(H_2Brsu)} = K_1^1 + K_1^4.$$

Diese resultierende Dissoziationskonstante ist die der Messung zugängliche, welche wir früher K_1 genannt haben. Es gilt also:

$$K_1^1 + K_1^4 = K_1.$$

Obwohl wir die resultierende Konstante in ihren Teilkonstanten nicht exakt aufteilen können, ist doch dies schätzungsweise möglich. Nach den Erfahrungen der organischen Chemie kann man sicher sagen, dass K_1^1 grösser ist als K_1^4. Für die zwei Brompropionsäuren hat WALDEN[1]) gefunden: α-Säure $K = 1{\cdot}08 \cdot 10^{-3}$ und β-Säure $K = 0{\cdot}98 \cdot 10^{-4}$. Es gilt also $\frac{K_\alpha}{K_\beta} = 11$. Es ist zu erwarten, dass das Verhältnis $\frac{K_1^1}{K_1^4}$ hier bei der Brombernsteinsäure von einer ähnlichen Grössenordnung ist. Nehmen wir einstweilen den Wert 11 an, wird der Wert $K_1 = 10^{-2{\cdot}865} = 2{\cdot}07 \cdot 10^{-3}$ folgendermassen auf den zwei Carboxylgruppen geteilt: $K_1^1 = 1{\cdot}9 \cdot 10^{-3}$ und $K_1^4 = 1{\cdot}7 \cdot 10^{-4}$. Nach dieser Auseinandersetzung sollen also die (4)-Ionen etwa der zwölfte Teil aller primären Ionen sein.

Nun ist auffallend, dass die vorhin gemessene Reaktionsgeschwindigkeit der primären Ionen nahe dem 14. Teil derjenigen der sekundären Ionen beträgt.

Durch diese Überlegung muss es als wahrscheinlich bezeichnet werden, dass die am Kohlenstoffatom (4) ionisierten Brombernsteinsäuremoleküle nahe gleich schnell Brom abspalten und Lakton-

[1]) WALDEN, Z. physikal. Chem. **10**, 563. 1892.

äpfelsäure bilden, sei das Carboxyl (1) ionisiert oder nicht. Es mag noch einmal hervorgehoben werden, dass hier angenommen ist, dass die Laktonäpfelsäure die β-Verbindung ist; ist dies nicht wenigstens hauptsächlich der Fall, verliert die Überlegung ihre Gültigkeit.

Die zweiten Dissoziationskonstanten sind natürlich auch ungleich:

$$\frac{(h^+)\,(Brsu^=)}{(HBrsu^-4)} = K_2^1 \quad \text{und} \quad \frac{(h^+)\,(Brsu^=)}{(HBrsu^-1)} = K_2^4,$$

so dass für beide Dissoziationswege der Ausdruck

$$\frac{(h^+)^2(Brsu^=)}{(H_2Brsu)} = K_1^1 K_2^4 = K_1^4 K_2^1$$

denselben Wert annimmt.

Aus den Tabellen 33 bis 35 zusammen mit 49 bis 50 können wir den Temperaturkoeffizienten der Bromabspaltung aus den sekundären Ionen berechnen. Für 50° ergibt sich als Mittel die Konstante $k = 0{\cdot}0308$, während für 25° das Mittel zu $k = 0{\cdot}000994$ gefunden wird. Berechnet man nun die Aktivierungswärme nach der Formel

$$A = 2{\cdot}303\, R \cdot \log \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2},$$

so ergibt sich der Wert 26600 cal, ein ungewöhnlich grosser Wert. In den meisten Fällen wird die Reaktionsgeschwindigkeit für jede 10° Temperaturerhöhung etwa verdoppelt; bei dieser Reaktion wird sie vervierfacht.

Es ist bekannt, dass, wenn man die Reaktionskonstante in folgender Form schreibt:

$$k = \varkappa \cdot e^{-\frac{A}{RT}},$$

nimmt die Grösse $\varkappa$ bei monomolekularen Reaktionen Werte an, die sich um 10^{14} sec^{-1} anhäufen. J. A. Christiansen[1]) hat eine Zusammenstellung über mehrere Reaktionen gegeben, die dies deutlich zeigt. Für diese Reaktion wird die Grösse $\varkappa = 10^{14\cdot 7}$ sec^{-1}.

Zawidzki und Wyczałkowska finden in saurer Lösung zwischen 65° und 85° die Aktivierungswärme 24400 cal (wenn man mit dem exakten Wert der Gaskonstante rechnet).

In den obigen Auseinandersetzungen habe ich nur von dem Übergang der Brombernsteinsäure in Laktonäpfelsäure gesprochen. Wir wissen jedoch, dass auch in saurer Lösung sich Fumarsäure bildet; Müller (loc. cit.) findet sogar, dass der grösste Teil der Brombern-

[1]) J. A. Christiansen und H. A. Kramers, Z. physikal. Chem. **104**, 451. 1923. Vgl. Polanyi und Wigner, Z. physikal. Chem. (A) **139**, 439. 1928.

steinsäure nach dieser Richtung hin zersetzt wird, und er hat zusammen mit F. SUCKERT[1]) die Menge der Fumarsäurebildung näher untersucht. Sie finden dabei, dass die Menge der Fumarsäure mit der Konzentration der Lösung kräftig ansteigt, so dass in 0·02 norm. Lösung (also die halbe Konzentration meiner Lösungen, denn ich rechne molekularnormal) nur 2% der Brombernsteinsäure Fumarsäure bildet (50°), während in konzentrierteren Lösungen nahezu das ganze Reaktionsprodukt Fumarsäure ist. Es war nun sehr auffallend, dass ich in den schon beschriebenen Versuchen mit Pufferzusatz gar keine Fumarsäure finden konnte. MÜLLER und SUCKERT finden, dass Säurezusatz die Fumarsäurebildung erhöht; sie haben aber Salzsäure verwendet, die nach HOLMBERG mit der Laktonäpfelsäure reagiert unter Bildung von Chlorbernsteinsäure. Weil die Fumarsäurebildung mit der Konzentration ansteigt, ist man geneigt anzunehmen, dass es sich um eine bimolekulare Reaktion handelt. Jedenfalls zeigen die Versuche 45 bis 48, dass eine Reaktion, die in bezug auf undissoziierte Säure monomolekular ist, nicht in Frage kommen kann. Auch eine Reaktion zwischen zwei Molekülen undissoziierter Säure kann kaum herangezogen werden, denn weil diese Reaktion in reiner 0·01 molarer Brombernsteinsäure ein merklicher Anteil der ganzen Reaktion ist (MÜLLER und SUCKERT), sollte sie nach Zusatz von Salpetersäure, die die Bromsuccinationen wegnimmt, sogar dominieren. Dies tut sie doch nicht.

Wie schon erwähnt, meinen ZAWIDZKI und WYCZAŁKOWSKA, dass Fumarsäure primär gebildet und diese dann unter Wasseranlagerung teilweise in Äpfelsäure verwandelt wird. Diese Folgereaktion müsste dann sehr schnell vor sich gehen, denn in verdünnter Lösung ist ja nur wenig Fumarsäure zu finden und wenn man vom Dinatriumsuccinat ausgeht, fast nichts. Dass die Fumarsäurebildung die primäre Reaktion ist, sehen die genannten Verfasser als durch die älteren präparativen Arbeiten bewiesen an. Mir scheint es, dass die Frage nach der primären Reaktion nicht durch präparatives Arbeiten sondern nur durch kinetische Untersuchungen beantwortet werden kann.

Wenigstens muss man nachsehen, ob die Fumarsäure wirklich Wasser so schnell addiert, dass das Auftreten der Äpfelsäure hierdurch erklärt werden kann. Dies ist aber in keiner Weise der Fall.

[1]) W. MÜLLER und F. SUCKERT, Ber. **37**, 2598. 1904.

Ich löste in 10 cm³ Wasser teils 1 Millimol Fumarsäure, teils dieselbe Menge primäres Fumarat und schliesslich dieselbe Menge sekundäres Fumarat und bewahrte die Lösungen in 24 Stunden bei 50° auf, wonach sie mit der früher beschriebenen Methode mit Merkuronitrat gefällt wurden. In keinem Fall zeigte sich aber ein merkliches Verschwinden der Fumarsäure. Die Äpfelsäure kann also nicht durch eine Folgereaktion aus der Fumarsäure in unser Reaktion entstehen.

Ebensowenig kann die Fumarsäurebildung in sauren Lösungen durch eine nachträgliche Wasserabspaltung aus der gebildeten Äpfelsäure erklärt werden. Ich machte ein paar orientierende Versuche:

5 Millimol Äpfelsäure (inaktiv) wurden in 5 cm³ Wasser gelöst und bei 81° aufbewahrt. Nach 2440 Minuten wurde mit Merkuronitrat gefällt; nach Umfällen wog der Niederschlag 36·2 mg, das ist 0·066 Millimol oder 3·3% Umsatz.

5 Millimol primäres Malat in 5 cm³ Wasser gab bei derselben Temperatur nach 1440 Minuten 26·1 mg Merkurofumarat oder 0·047 Millimol.

5 Millimol sekundäres Malat in 10 cm³ Wasser gaben nach 1340 Minuten keinen Niederschlag von Merkurofumarat, obwohl ich die Mischung längere Zeit stehen liess.

5 Millimol sekundäres Malat in 15 cm³ $^1/_3$ norm. *NaOH* gaben nach 1340 Minuten 43·5 mg Merkurofumarat oder 0·079 Millimol.

In keinem Falle ist also die Reaktionsgeschwindigkeit hinreichend, um das gleichzeitige Auftreten von Fumarsäure und Äpfelsäure in unserer Reaktion zu erklären.

James und Jones[1]) machten Versuche bei 170°, und noch nach 10 Tagen war das Gleichgewicht zwischen Fumarsäure + Wasser und Äpfelsäure nicht eingestellt.

Der von Holmberg gefundene Unterschied zwischen acidimetrischer und bromometrischer Titrierung existiert nicht nur in neutralen Lösungen sondern auch in sauren, wenn auch nicht völlig so gross. In konzentrierteren Lösungen ist er grösser. — Weil die Kinetik der Bromabspaltung sich, wie oben dargelegt, so einfach durch die Laktonbildung erklären lässt, aber diese Erklärung keinen Platz für die Bildung der Fumarsäure hat, wird man annehmen, dass die letztere in irgendeiner Weise durch die Laktonsäure entsteht, also durch eine Folgereaktion. Ein einfaches Isomerisieren kann es

[1]) James und Jones, J. Chem. Soc. London **101**, 1158. 1912.

nicht sein, weil dieses von der Konzentration unabhängig sein würde. Die Hydrolyse des Laktons ist auch in bezug auf diesen monomolekular und also konzentrationsunabhängig; die Fumarsäurebildung muss in irgendeiner Weise bimolekular sein, weil sie in konzentrierten Lösungen beinahe allein auftritt. Es wurden nun einige Versuche in konzentrierteren Lösungen ausgeführt, um Anhaltspunkte über diese Frage zu gewinnen.

9. Die Zersetzung der Brombernsteinsäure in konzentrierteren Lösungen.

Nachdem in dieser Weise die Zerspaltung der Brombernsteinsäure in 0·02 mol. Lösung studiert worden war, machte ich einige Versuche in 0·4 mol. Lösung. Hier konnten nicht Pufferzusätze verwendet werden, weil deren Kapazität doch nicht ausgereicht hätte um die Acidität konstant zu halten. Weiter stören sicher die Puffersubstanzen die Gegenreaktion, die Addition des Bromidions an die Laktonäpfelsäure, indem statt diesem andere Moleküle angelagert werden. Weil die Verhältnisse in konzentrierten Lösungen so kompliziert sind, habe ich die Versuche nicht mathematisch behandelt, sondern gebe nur die Versuchsresultate in Tabellenform wieder.

Zunächst teile ich zwei Versuche mit, die über die Anlagerung des Bromidions an die Laktonäpfelsäure in saurer Lösung Rechenschaft geben. Sie sind wie die früheren Versuche bei 50° ausgeführt.

In 30 cm^3 0·75 norm. *NaOH* wurden 12 Millimol Brombernsteinsäure gelöst. Die Säure wurde also nicht vollständig neutralisiert. Nach 2 Minuten wurden 2 cm^3 herausgenommen und mit 0·83 cm^3 0·2 norm. *NaOH* neutralisiert. Dann wurde gekocht und das ausgeschiedene Bromidion nach VOLHARD titriert. Die Konzentration der Brombernsteinsäure war demnach 0·375 norm. Nach 115 Minuten war das meiste Brom frei gemacht. Die Neutralisation erforderte 1·80 cm^3 *NaOH*, die Bromionkonzentration war 0·280 und die unzersetzte Säure demnach 0·095. Die Konzentration der neugebildeten Säureäquivalenten ist also $0{\cdot}180 - 0{\cdot}083 = 0{\cdot}097$. Die Differenz $0{\cdot}280 - 0{\cdot}097 = 0{\cdot}183$ wollen wir kurz Laktonäpfelsäure nennen, obwohl wahrscheinlich hier auch Moleküle einbegriffen sind, die durch Addition von organischen Anionen an die Laktonsäure entstanden sind. Nach noch 1 Minute wurden 22·5 Millimol konzentrierte Perchlorsäure in die 26 cm^3 betragende Lösung hineinpipettiert; die Zeit ist in der untenstehenden Tabelle von hier ab gerechnet. Die ge-

samte Bromkonzentration wurde zu 0·350 bestimmt. Die eingeklammerten Werte in der ersten Zeile sind $\frac{350}{375}$ von den zur Zeit 115 Minuten gefundenen Werten. Die Tabelle enthält die Zeit, Brombernsteinsäurekonzentration, Anzahl Kubikzentimeter 0·2 norm. *NaOH* zur Neutralisation der Probe von 2 cm³, Bromidionkonzentration, Laktonkonzentration und schliesslich die Konzentration der neuen Säuregruppen.

Versuch 52.

t	*Brsu*	*NaOH*	Br^-	Lakton	Säure
0	(0·089)	9·73	(0·261)	(0·170)	(0·091)
30	0·184	9·80	0·166	0·068	0·098
180	0·194	9·80	0·156	0·058	0·098
480	0·1925	9·90	0·157	0·049	0·108
1420	0·186	10·05	0·164	0·041	0·123

Wir sehen, dass sowohl Bromidion als Lakton zuerst schnell verschwinden, dann geht die Reaktion wieder in der ursprünglichen Richtung.

Wahrscheinlich ist ein recht grosser Teil von der „Laktonsäure" in der Tabelle in der Wirklichkeit Malyläpfelsäure, etwa

$$HOCO.CH_2CH.COOH$$
$$\quad\quad\quad

Versuch 53.

t	*Brsu*	*NaOH*	Br^-	Lakton	Säure
0	(0·085)	6·90	(0·266)	(0·160)	(0·106)
30	0·160	6·90	0·192	0·086	0·106
300	0·167	7·00	0·184	0·068	0·116
1400	0·150	7·24	0·201	0·061	0·140

Im Versuch 53 ist nicht so viel Säure zugesetzt wie in 52, beide Fälle verlaufen aber ganz ähnlich. Die „Lakton"menge 0·058 nach 180 Minuten in Versuch 52 und 0·068 nach 300 Minuten in 53 scheinen nicht mehr Bromidion addieren zu können. Diese Menge ist wahrscheinlich zum grössten Teil eine kompliziertere Verbindung, und hier kommt etwa obenstehende Formel in Betracht, also eine Verbindung, wie sie SENTER[1]) als wahrscheinlich ansah. Auch HOLMBERG acceptiert, wie schon erwähnt, die Annahme derartiger Verbindungen. Sie werden natürlich mit der Zeit wieder zerspalten. — In den früheren Versuchen stört nicht die Gegenreaktion, erstens weil die Konzentration damals 20 mal kleiner und die Geschwindigkeit der Additionsreaktion also 400 mal kleiner war, zweitens weil grosse Mengen anderer Ionen anwesend waren, wie z. B. Phthalationen, die wohl auch von der Laktonsäure addiert werden und in dieser Weise das Bromidion, das bestimmt wurde, gewissermassen „schützen".

Nachdem wir in dieser Weise über das Additionsvermögen der Laktonäpfelsäure etwas orientiert sind, gehen wir zu der Zersetzung der Brombernsteinsäure zurück und verfolgen sie in 0·4 molaren Lösungen, unter gleichzeitiger Bestimmung der gebildeten Fumarsäuremenge.

Weil die Reaktion in den sauren Lösungen so langsam geht, wurde die Temperatur bis 81·2° erhöht. Die Versuche wurden derart ausgeführt, dass die abgewogene Brombernsteinsäure in das vorgewärmte Wasser oder in die Natronlauge geschüttet wurde, so dass die Molarität (Mol pro 1000 g Wasser) 0·4 betrug. Die Normalität (Mol pro Liter Lösung) war dann 0·380. Unmittelbar wurde eine Probe von 2 cm^3 genommen, die mit 0·2 norm. *NaOH* neutralisiert wurde (Phenolphthalein). Dann wurde alles Brom durch Kochen in Bromidion verwandelt und nach VOLHARD titriert. Zu den angegebenen Zeiten wurden dann Proben genommen, die teils nach VOLHARD titriert wurden und die Bromidionkonzentration gaben, teils mit Natronlauge neutralisiert wurden. Hierdurch wurde die Summe der Äpfelsäure

[1]) G. SENTER, Ber. 45, 2318. 1912.

und Fumarsäure bestimmt. Nach dem Neutralisieren wurde verdünnt und gekocht, um die zurückgebliebene Brombernsteinsäure in Äpfelsäure zu verwandeln. Dann wurde alles Bromidion mit Silbernitrat ausgefällt und wegfiltriert. Zuletzt wurde die Lösung mit Merkuronitrat gefällt und am folgenden Tag oder noch später das Merkurofumarat auf einen Jenaer Glasfiltriertiegel 10 *G* 4 genommen. Der Niederschlag wurde immer in Salpetersäure gelöst und umgefällt. Durch dieses Verfahren wurde also die Fumarsäurekonzentration der Lösung gefunden.

Bei dieser hohen Temperatur macht sich das Verdampfen des Wassers bemerkbar, so dass die Lösung während des Versuchs merklich konzentrierter wird. Deshalb wurde zuletzt die Summe von Brombernsteinsäure und freiem Bromidion in einer besonderen Probe bestimmt. Es wurde dann einfach angenommen, dass die Bruttokonzentration sich mit der Zeit linear ändert. Die so interpolierten Werte sind in der Tabelle eingeklammert. Zwei Versuche wurden mit reiner Brombernsteinsäure ausgeführt.

Die Kolumnen geben an: Zeit, Summe der Brombernsteinsäure und Bromidion (diese Grösse steigt wegen des Verdampfens des Wassers), Konzentration der ersteren, Anzahl Kubikzentimeter 0·2 norm. *NaOH* zum Neutralisieren der 2 cm^3-Probe, Konzentration des Bromidions, des Laktons und der neuen Säure, d. h. Äpfelsäure +Fumarsäure, das gefundene Merkurofumarat in Milligramm und schliesslich die Konzentration der Fumarsäure.

Versuch 54.

t	Alles Brom	*Brsu*	cm^3 *NaOH*	Br^-	Lakton	Neue Säure	mg Fumarat	Fumarsäure
1	0·380	0·380	7·61	0	0	0	0	0
30	(0·381)	0·329	8·00	0·052	0·014	0·038	—	—
80	(0·384)	0·306	8·34	0·078	0·012	0·066	21·3	0·019
175	(0·389)	0·275	8·82	0·114	0·010	0·104	46·7	0·042
320	0·396	0·242	9·36	0·154	0·010	0·144	65·2	0·059

Versuch 55.

t	Alles Brom	*Brsu*	cm^3 *NaOH*	Br^-	Lakton	Neue Säure	mg Fumarat	Fumarsäure
1	0·383	0·383	7·65	0	0	0	0	0
280	(0·385)	0·240	9·05	0·145	0·010	0·135	63·3	0·058
605	(0·388)	0·178	9·76	0·210	0·010	0·200	109·5	0·099
1410	(0·395)	0·099	10·77	0·296	0·009	0·287	183·7	0·167
2040	0·402	0·062	11·40	0·340	0·003	0·337	218·1	0·198

Die Bromidkonzentrationen sind direkt bestimmt und die Brombernsteinsäure hieraus als Differenz mit den Angaben der Kolumne 2 erhalten. Die Summen von Äpfelsäure und Fumarsäure sind aus dem erhöhten Natronverbrauch berechnet, wobei der Verbrauch zur Zeit Null mit den Daten in der Kolumne 2 korrigiert wurde. „*Br*⁻" minus „neue Säure" ist als „Lakton" aufgeführt. Die prozentuale Genauigkeit der Laktonangaben ist natürlich in diesen Versuchen nicht so gross, weil sie als Differenzen gebildet sind. Die Fumarsäure ist, wie schon erwähnt, direkt bestimmt.

Wenn man das Material mathematisch verwerten wollte, wären natürlich die Angaben zuerst für die Wasserverluste zu korrigieren.

Es ist auffallend, dass das Verhältnis zwischen Fumarsäurebildung und Äpfelsäurebildung mit dem Fortschreiten der Reaktion stetig grösser wird.

Aus den Arbeiten von ZAWIDZKI und WYCZAŁKOWSKA geht deutlich hervor, dass die Reaktionsgeschwindigkeit durch Zusatz von Bromionen kräftig erniedrigt wird. Deshalb wurde ein Versuch wie die zwei eben beschriebenen angestellt, nur mit dem Unterschied, dass die Lösung vom Beginn an 0·2 mol. Kaliumbromid enthält.

Versuch 56.

t	Alles Brom	*Brsu*	cm³ *NaOH*	Br^-	$Br^{-\prime}$	Lakton	Neue Säure	mg Fumarat	Fumarsäure
1	0·573	0·380	7·60	0·193	0	0	0	0	0
100	(0·575)	0·281	8·21	0·294	0·100	0·041	0·059	36·0	0·033
280	(0·578)	0·247	8·83	0·331	0·136	0·019	0·117	74·9	0·068
600	(0·583)	0·190	9·61	0·393	0·197	0·009	0·188	126·3	0·115
1420	0·597	0·109	10·70	0·488	0·287	0·009	0·278	195·8	0·178

In diese Tabelle ist eine neue Kolumne $Br^{-\prime}$ eingeführt, die die aus der Brombernsteinsäure entstandenen Bromionen angibt. Dies ist die totale Bromionkonzentration, vermindert um die für das Abdunsten korrigierte Anfangskonzentration. Die unzersetzte Säure berechnet sich hier als totale Brommenge minus Bromion.

Es ist merkwürdig, dass die Laktonmenge bei diesem Versuch grösser ist als bei den früheren. Das Umgekehrte wäre zu erwarten. Zwar sind die Laktonangaben nicht sehr genau, aber dieser Unterschied dürfte doch grösser als die Versuchsfehler sein.

Betreffs der Zerspaltung der Brombernsteinsäure sehen wir aus den Kolumnen „*Brsu*" und „$Br^{-\prime}$", mit den Angaben der Tabelle 55

verglichen, dass diese durch den Zusatz von Bromidion verzögert wird. Dies ist wohl zunächst durch die stärkere Rückaddition von Bromion an die Laktonsäure zu erklären. Deshalb ist die grössere Laktonkonzentration in diesem Versuch erstaunlich. Vielleicht treten andere Komplikationen ein. Aus der Kolumne „Neue Säure" finden wir das Resultat ZAWIDZKIS wieder, dass auch die Bildung von Äpfelsäure + Fumarsäure verzögert wird.

Betrachten wir aber die letzte Kolumne, die die Fumarsäurebildung angibt, so finden wir das gar nicht erwartete Resultat, dass die Fumarsäurebildung nicht nur relativ sondern sogar absolut genommen durch den Bromidzusatz erhöht wird.

Für die Erklärung dieser Tatsache ist zunächst zu beachten, dass durch den Elektrolytzusatz ein sekundärer Salzeffekt eintritt (d. h. Änderung der apparenten Dissoziationskonstanten der Säuren), wodurch die Zerspaltung der Brombernsteinsäure beschleunigt wird (obwohl diese Erscheinung durch die Rückreaktion verdeckt wird). Es wäre denkbar, dass die Erhöhung durch solche sekundäre Salzeffekte zu erklären sei; sonst könnte man annehmen, dass die Bromionen spezifisch die Fumarsäurebildung beschleunigen, was unwahrscheinlich ist.

Dann folgt ein Versuch über die Zerspaltung von primärem Bromsuccinat. Die abgewogene Brombernsteinsäure wurde hier in Natronlauge von der berechneten Normalität gelöst. Die Resultate sind wie bei den früheren Versuchen angegeben.

Versuch 57.

t	Alles Brom	$Brsu$	cm^3 $NaOH$	Br^-	Lakton	Neue Säure	mg Fumarat	Fumarsäure
1	0·383	0·383	4·00	—	—	0·017	—	—
40	(0·385)	0·119	6·02	0·266	0·049	0·217	24·5	0·022
170	(0·392)	0·034	7·24	0·358	0·026	0·332	60·0	0·055
310	(0·399)	0·016	7·60	0·383	0·022	0·361	72·9	0·066
500	0·409	0·010	7·90	0·399	0·018	0·381	74·5	0·068

Im Anfang der Reaktion geht nur ein Zehntel der Reaktion zur Fumarsäure, dann steigt dieser Bruchteil. Dies ist also in Übereinstimmung mit den Ergebnissen bei den früheren Versuchen. Allerdings wird hier viel weniger Fumarsäure gebildet als wenn die Lösung sauer war.

Zuletzt gebe ich einen Versuch, der mit sekundärem Bromsuccinat ausgeführt ist. Wir sehen, dass die Brombernsteinsäure

sehr schnell verschwindet. Die Ringöffnung der Laktonsäure geht ja langsamer, doch bewirkt sie, dass die Lösung gegen Ende des Versuchs ziemlich sauer sein muss. Im Gegensatz zum Ergebnis von MÜLLER und SUCKERT finde ich auch hier Fumarsäure, wenn auch in kleineren Mengen. Um die Fumarsäurebildung in konzentrierten Lösungen ganz auszuschalten, muss man offenbar die Lösung dauernd schwach alkalisch erhalten (p_H = etwa 9).

Versuch 58.

t	Alles Brom	*Brsu*	cm³ *NaOH*	Br^-	Lakton	Neue Säure	mg Fumarat	Fumarsäure
1	0·380	0·380	0·90	—	—	0·090	—	—
30	(0·380)	0·013	2·78	0·367	0·089	0·278	26·8	0·024
175	(0·382)	0·002	3·34	0·380	0·046	0·334	30·4	0·0275
525	(0·385)	0·000	3·55	0·385	0·030	0·355	38·6	0·0345
1380	0·394	0·000	3·75	0·394	0·019	0·375	41·2	0·036

Wir sehen, dass die Annahme, dass die Fumarsäure sich durch eine Folgereaktion bildet, durch diesen Versuch gestützt wird. Nachdem die Brombernsteinsäure so gut wie vollständig verschwunden ist, wächst noch die Konzentration der Fumarsäure deutlich. Nachdem nur ein Dreissigstel der Brombernsteinsäure übrig ist, bildet sich ein Drittel der gesamten Fumarsäuremenge.

Ausser diesen Versuchen in 0·4 norm. Lösung wurde ein Versuch in 0·1 norm. Lösung ausgeführt. Die entnommenen Proben waren auch in diesem Fall 2 cm³. Sie wurden jetzt mit 0·05 norm. Natronlauge titriert. Die in der Tabelle angegebenen Daten sind die 4fachen Werte der Konzentrationen, damit die Tabelle mit den Versuchen 54 bis 55 bequem vergleichbar wird.

Versuch 59.

t	Alles Brom	*Brsu*	cm³ *NaOH*	Br^-	Lakton	Neue Säure	mg Fumarat	Fumarsäure
1	0·386	0·386	7·72	0	0	0	0	0
30	(0·386)	0·294	8·39	0·092	0·025	0·067	—	—
180	(0·389)	0·191	9·73	0·198	0·003	0·195	4·5	0·016
470	(0·393)	0·110	10·65	0·283	0·004	0·279	12·5	0·045
1250	0·405	0·041	11·70	0·364	0·004	0·360	21·3	0·077

Die Unregelmässigkeit der Laktonkonzentrationen beruht natürlich auf Versuchsfehlern. — Wir finden das Resultat von MÜLLER und

SUCKERT wieder, dass die Fumarsäurebildung eine kräftig variierende Funktion der Konzentration ist; dies geht aus dem Vergleich mit den Versuchen 54 und 55 hervor. Das Verhältnis zwischen Fumarsäurebildung und Äpfelsäurebildung steigt auch hier kräftig mit dem Fortschritt der Reaktion.

Die in diesem Abschnitt gegebenen Versuche zeigen also, dass wir nicht annehmen müssen, dass die Fumarsäure sich aus der Brombernsteinsäure bildet; vielmehr ist wahrscheinlich, dass sie sich nur aus der Laktonäpfelsäure in irgendeiner Weise bildet. Es ist mir wahrscheinlich, dass es sich um eine durch Addition an die Laktonsäure entstandene Molekülart handelt, die dann die Fumarsäure liefert. Die Konzentrationsabhängigkeit der Fumarsäurebildung wäre hierdurch zu erklären. Eine eingehendere Auseinandersetzung des Reaktionsmechanismus dieser Reaktion kann auf Grund dieser Versuche nicht gegeben werden. — Sehr interessant ist, dass die Bromidionen die Fumarsäurebildung beschleunigen.

Zusammenfassung, siehe S. 132!

Studien über Brombernsteinsäure. III.

10. Einige theoretische Betrachtungen über bimolekulare Reaktionen in verdünnten Lösungen.

Von

Arne Ölander.

(Aus dem allgemeinen chemischen Laboratorium der Universität Stockholm.)

(Eingegangen am 21. 7. 29.)

Herleitung einer Formel für die Reaktionsgeschwindigkeit, S. 118. — Vergleich mit der Erfahrung, S. 126. — Zusammenfassung von I—III, S. 131.

Wie schon früher (S. 50, 74) erwähnt, gelang es CHRISTIANSEN[1]) auf Grund kinetischer Anschauungen, eine Herleitung der BRÖNSTEDschen Formel für den primären kinetischen Salzeffekt zu geben, indem er die Veränderung der Stosszahl der reagierenden Moleküle betrachtete. Für eine theoretische Auseinandersetzung über Reaktionsgeschwindigkeiten kommt ausser der Stosszahl auch die Frage in Betracht, wie viele Stösse wirklich erfolgreich sind. Seit langem ist man darüber klar, dass es für das Eintreten der Reaktion notwendig ist, dass die reagierenden Moleküle einen grösseren Energieinhalt besitzen müssen als den mittleren. Für das Studium der monomolekularen Reaktionen kommt deshalb die Schnelligkeit der Energiezufuhr als ein wichtiger Faktor in Betracht. Bei bimolekularen Reaktionen in Lösungen geht das Verschwinden der energiereichen Moleküle durch Reaktion so langsam, dass wir mit statistischem Gleichgewicht rechnen können. Untersuchungen über diese Fragen sind von verschiedenen Forschern geleistet worden, wie TRAUTZ, HERZFELD, POLANYI, CHRISTIANSEN, LEWIS, TOLMAN, DUSHMAN und anderen.

Handelt es sich um eine Reaktion zwischen zwei Molekülen (1) und (2), so treten folgende Faktoren als bestimmend für die Reaktionsgeschwindigkeit auf: die Anzahl Stösse zwischen (1) und (2); der Bruchteil der Stösse, bei denen die Energie einen gewissen kritischen Betrag überschreitet; der Umstand, dass oft nur bestimmte Teile der Moleküle reaktionsfähig sind — für eine Esterbildung z. B. kommt nur das Carboxyl in Frage, nicht der lange Kohlenwasserstoffschwanz; und schliess-

[1]) J. A. CHRISTIANSEN, Z. physikal. Chem. **113**, 35. 1924.

lich muss die erforderliche Energie auf ganz bestimmten Freiheitsgraden angesammelt werden.

Wenn die betrachtete Reaktion eine Gasreaktion ist, wird die Stosszahl sich proportional $\sqrt{T}$ ändern; in den Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeit geht also diese Wurzel als Faktor ein. In einer Flüssigkeit ist die Stosszahl von der gleichen Grössenordnung, aber ihre Temperaturabhängigkeit ist nicht so einfach. Wir werden den Fall betrachten, dass die zwei reagierenden Molekülarten in einer Flüssigkeit verteilt sind, in der sie eine verdünnte Lösung bilden. Die innere Reibung dieser Flüssigkeit muss dann die Stosszahl beeinflussen.

Um diese Stosszahl zu berechnen, werden wir die Beweglichkeiten der Moleküle in der Lösung mit Hilfe einer von EINSTEIN[1]) gegebenen Formel schätzen, die die wahrscheinliche Verschiebung eines Teilchens mit der Zeit angibt.

Diese Formel besagt: Wenn ein Kügelchen mit dem Halbmesser r in einer Flüssigkeit mit der inneren Reibung η durch BROWNsche Bewegung in der Zeit t seine x-Koordinate um den Betrag Δx ändert, gilt für den Mittelwert $\overline{\Delta x^2} = \frac{kTt}{3\pi\eta r}$ und der Frequenz der verschiedenen Verschiebungen Δx folgt eine MAXWELLsche Verteilungsfunktion: die Zahl der Teilchen, deren Verschiebungen in der Zeit t zwischen Δx und $\Delta x + d\Delta x$ liegen, ist:

$$n\sqrt{\frac{3\eta r}{2kTt}} \cdot e^{-\frac{3\pi\eta r}{2kTt}(\Delta x)^2} \cdot d\Delta x,$$

wo n die ganze Anzahl Teilchen ist. T ist die absolute Temperatur und k die BOLTZMANNsche Konstante. Aus dieser Verteilungsformel lassen sich durch Integration sowohl der obige wie auch andre Mittelwerte gewinnen. Für die Verschiebungen längs der y- und z-Achsen gelten analoge Formeln und es ist eine leichte Sache, eine Verteilungsfunktion für die Verschiebung $\Delta s = \sqrt{\Delta x^2 + \Delta y^2 + \Delta z^2}$, ohne Rücksicht auf die Richtung, aufzuschreiben. Mit Hilfe dieser Funktion berechnen sich leicht die Mittelwerte

$$\overline{\Delta s}^2 = \frac{kTt}{6\eta r} \quad \text{und} \quad \overline{\Delta s^2} = \frac{kTt}{\pi\eta r}.$$

Wir wollen jetzt die reagierenden Moleküle in einer verdünnten Reaktionsmischung als solche Kügelchen betrachten, die sich nach

[1]) A. EINSTEIN, Ann. Physik (4) **17**, 549; **19**, 371. 1905/06. P. LANGEVIN, C. r. **146**, 530. 1908. Vgl. auch M. SMOLUCHOWSKI, Ann. Physik (4) **21**, 756. 1906.

diesen Gesetzen der Molekularbewegung hin und her im Lösungsmittel bewegen, und zwar betrachten wir zwei Arten (1) und (2); unsere Aufgabe ist dann, zu berechnen, wie oft es eintritt, dass zwei Moleküle von je einer Art zusammenstossen. Wir nehmen an, dass deren Zahl pro Kubikzentimeter n_1 und n_2 sind und ihre Halbmesser r_1 und r_2. Dann lassen sich für beide Molekülarten nach den obigen Formeln die mittleren Verschiebungen Δs_1 und Δs_2 während der Zeit t berechnen.

Diese Verschiebungen sind aber in bezug auf ein festliegendes Koordinatensystem angegeben. Wenn wir die Häufigkeit der Zusammenstösse berechnen wollen, müssen wir aber ein Koordinatensystem verwenden, das in dem zu treffenden Molekül festliegt. Wir greifen ein Molekül von der Art (2) heraus und betrachten die Verschiebungen der Moleküle (1) um das ausgegriffene, die sich jetzt aus den Verschiebungen Δs_1 und Δs_2 vektoriell zusammensetzen. Für diese relativen Verschiebungen Δs gilt

$$\overline{\Delta s^2} = \overline{\Delta s_1^2} + \overline{\Delta s_2^2}.$$

Wir haben also

$$\overline{\Delta s^2} = \frac{kTt}{\pi\eta} \cdot \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) = \frac{kTt}{\pi\eta} \cdot \frac{r_1 + r_2}{r_1 r_2}$$

und

$$\overline{\Delta s^2} = \frac{kTt}{6\eta} \cdot \frac{r_1 + r_2}{r_1 r_2}.$$

Jetzt betrachten wir ein Molekül erster Art, das in der Entfernung Δs von dem betreffenden (2)-Molekül liegt. Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass jenes in 1 Sekunde seine Lage relativ zu diesem um die Strecke Δs verändert, setzen wir dann etwa gleich

$$\frac{kT}{6\eta \cdot \Delta s^2} \cdot \frac{r_1 + r_2}{r_1 r_2}$$

und die Wahrscheinlichkeit, dass sie zusammenstossen, schätzen wir durch Hinzufügung des Faktors $\frac{\pi(r_1 + r_2)^2}{4\pi \cdot \Delta s^2}$.

In der Kugelschale um das betrachtete (2)-Molekül mit Halbmesser Δs und Dicke $d\Delta s$ gibt es $n_1 \cdot 4\pi\Delta s^2 \cdot d\Delta s$ Moleküle erster Art. Die wahrscheinliche Anzahl Stösse, die das Molekül (2) von den Molekülen (1) in jeder Sekunde erfährt, wird dann geschrieben

$$\int_{r_1 + r_2}^{\infty} \frac{kT}{6\eta\Delta s^2} \cdot \frac{r_1 + r_2}{r_1 r_2} \cdot \frac{\pi(r_1 + r_2)^2}{4\pi\Delta s^2} \cdot n_1 4\pi\Delta s^2 d\Delta s$$

und die totale Anzahl Stösse zwischen Moleküle erster und zweiter Art pro Sekunde und Kubikzentimeter um n_2 grösser, oder ausgerechnet

$$z_{12} = n_1 n_2 \frac{\pi}{6} \cdot \frac{kT}{\eta} \cdot \frac{(r_1 + r_2)^2}{r_1 r_2} \cdot$$

Der grösste Anteil der Integration rührt von den kleinen Δs her. Gerade hier ist aber die Rechnung mit mehreren Unsicherheiten behaftet. So ist es ja sehr schematisch, den Halbmesser, der für die Bewegung des Moleküls durch das Lösungsmittel massgebend ist und in die STOKESsche Formel eingeht, mit dem für die Reaktionsmöglichkeit massgebenden zu identifizieren, und die Integration erstreckt sich eben bis $r_1 + r_2$. Weiter sind die Ausführungen von EINSTEIN und LANGEVIN nur unter der Voraussetzung gültig, dass die betrachtete Zeit t gross gegen $\frac{m}{6\pi\eta r}$ ist (m = Masse des Moleküls). Denn sonst würde ja die Formel für verschwindende Zeit unendliche Geschwindigkeit der Moleküle ergeben. Um ein Urteil über diese Unsicherheit der Rechnung zu gewinnen, setzen wir einmal $t = 2 \cdot \frac{m}{6\pi\eta r} \cdot$ Dies gibt zusammen mit $\overline{\Delta s}^2 = \frac{kTt}{6\eta r}$ $\overline{\Delta s} = \sqrt{\frac{kTm}{18\pi\eta^2 r^2}} \cdot$ Für ein Teilchen mit dem Molekulargewicht 200 und Halbmesser 3 Å in Wasser bei Zimmertemperatur gibt diese Formel $\overline{\Delta s} = 0{\cdot}16$ Å. Die Formel dürfte also für unsere Zwecke so ziemlich anwendbar sein. Berechnet man die kinetische Energie des Moleküls unter der Annahme, dass es sich während der Zeit $2 \cdot \frac{m}{6\pi\eta r}$ geradlinig bewegt, also $\frac{1}{2} \frac{m \overline{\Delta s}^2}{t^2}$, ergibt sich $\frac{3}{2} \cdot kT$ oder gerade die nach dem Äquipartitionsgesetz folgende Energie. Es ist also klar, dass die Formeln hier ihre Gültigkeit verlieren müssen. — Doch wurde das gefundene kleinste Δs kleiner als die molekularen Abmessungen gefunden; es könnte wohl der Grösse nach mit einer „freien Weglänge" verglichen werden, wenn man nun von einer solchen in Flüssigkeiten reden kann.

Jedenfalls dürfte die obige Stosszahlformel der Grössenordnung nach richtig sein.

Nicht alle Stösse führen zu einer Umsetzung. Nach ARRHENIUS nimmt man an, dass hierfür notwendig ist, dass die Moleküle ein Mindestmass an Energie besitzen müssen, die Aktivierungsenergie, die bedeutend grösser ist als die mittlere Energie aller Moleküle. Man muss sich denken, dass diese Energie in der unmittelbaren Nähe der rea-

gierenden Gruppen lokalisiert sein muss, damit sie für die Reaktionsfähigkeit bestimmend sein kann. Für die Berechnung werden wir die klassische Mechanik zu Hilfe nehmen und nehmen an, dass diese für die Reaktionsfähigkeit des Stosses relevante Aktivierungsenergie in dem Moleküle (1) auf m_1 Freiheitsgrade verteilt sein kann und in dem Moleküle (2) auf m_2 solcher. Weiter nehmen wir an, dass der Stoss erfolgreich sein kann, wenn die Summe dieser Aktivierungsenergien einen bestimmten kritischen Wert überschreitet:

$$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 \geqq \varepsilon^*.$$

Nun ist nach der klassischen statistischen Mechanik die relative Anzahl Moleküle, deren Energie zwischen ε und $\varepsilon + d\varepsilon$ liegt, wenn diese Energie auf m Freiheitsgrade verteilt sein kann, gleich:

$$\frac{1}{\Gamma\left(\frac{m}{2}\right)} \cdot \left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^{\frac{m}{2}-1} \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \cdot d\frac{\varepsilon}{kT}.$$

(Das Integral über obigen Ausdruck von 0 bis ∞ ist, wie leicht ersichtlich, gleich 1.)

Betrachten wir jetzt die Moleküle erster Art, deren Energie zwischen ε_1 und $\varepsilon_1 + d\varepsilon_1$ liegt und die Moleküle zweiter Art, deren Energie zwischen ε_2 und $\varepsilon_2 + d\varepsilon_2$ liegt, ist die Anzahl der Stösse zwischen diesen folgender Bruchteil aller Stösse zwischen Molekülen erster und zweiter Art:

$$\frac{1}{\Gamma\left(\frac{m_1}{2}\right)} \frac{1}{\Gamma\left(\frac{m_2}{2}\right)} \left(\frac{\varepsilon_1}{kT}\right)^{\frac{m_1}{2}-1} \left(\frac{\varepsilon_2}{kT}\right)^{\frac{m_2}{2}-1} \cdot e^{-\frac{\varepsilon_1+\varepsilon_2}{kT}} d\frac{\varepsilon_1}{kT} d\frac{\varepsilon_2}{kT}.$$

Die relative Anzahl erfolgfähiger Stösse ist dann das Doppelintegral über obigen Ausdruck, wo die Integration über alle positiven Werte der ε_1 und ε_2 zu erstrecken ist, für den $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 > \varepsilon^*$ ist, wo ε^* die Aktivierungsenergie der Reaktion zu nennen ist.

Dieses Doppelintegral werden wir in folgender Weise auswerten: Zunächst berechnen wir das Linienintegral nach ε_1 längs einer Geraden $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \varepsilon$, die also $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \varepsilon^*$ parallel geht. Dieses wird:

$$\frac{e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}}{\Gamma\left(\frac{m_1}{2}\right)\Gamma\left(\frac{m_2}{2}\right)} \int_{(0,\varepsilon)}^{(\varepsilon,0)} \left(\frac{\varepsilon_1}{kT}\right)^{\frac{m_1}{2}-1} \left(\frac{\varepsilon_2}{kT}\right)^{\frac{m_2}{2}-1} \cdot d\frac{\varepsilon_1}{kT} =$$

$$= \frac{e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \cdot \left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^{\frac{m_1+m_2}{2}-1}}{\Gamma\left(\frac{m_1}{2}\right)\Gamma\left(\frac{m_2}{2}\right)} \int_0^1 \left(\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon}\right)^{\frac{m_1}{2}-1} \left(1-\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon}\right)^{\frac{m_2}{2}-1} \cdot d\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon}.$$

Dieses Integral ist ein EULERsches Integral erster Gattung oder eine Betafunktion: $B\left(\frac{m_1}{2}, \frac{m_2}{2}\right)$.

Wir berücksichtigen, dass

$$B\left(\frac{m_1}{2}, \frac{m_2}{2}\right) = \frac{\Gamma\left(\frac{m_1}{2}\right)\Gamma\left(\frac{m_2}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{m_1+m_2}{2}\right)}$$

ist und erhalten das gesuchte Linienintegral

$$\frac{1}{\Gamma\left(\frac{m_1+m_2}{2}\right)} \cdot \left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^{\frac{m_1+m_2}{2}-1} \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}.$$

Wenn wir schreiben $m_1 + m_2 = m$, wird das ganze Flächenintegral

$$\frac{1}{\Gamma\left(\frac{m}{2}\right)} \int_{\frac{\varepsilon^*}{kT}}^{\infty} \left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^{\frac{m}{2}-1} \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \cdot d\frac{\varepsilon}{kT},$$

was ja für $\varepsilon^* = 0$ den Wert eins annimmt.

Um obiges Integral mit elementaren Funktionen zu approximieren, werden wir wiederholte partielle Integration herangreifen. Dies gibt:

$$\int_x^\infty t^k e^{-t} dt = x^k e^{-x} + k x^{k-1} e^{-x} + \cdots + k(k-1)\cdots(k-p) \int_x^\infty t^{k-p-1} e^{-t} dt$$

oder für $k - p - 1 = 0$, d. h. m gerade:

$$= e^{-x}(x^k + k x^{k-1} + k(k-1)x^{k-2} + \cdots + k(k-1)\cdots 2\cdot 1).$$

Hierfür werden wir einen approximierten Ausdruck finden und werden diesen auch für den Fall, dass m ungerade, als approximativ gültig ansehen. Die Reihe in der Parenthese ist grösser als die Binomialreihe:

$$x^k + \binom{k}{1} x^{k-1} + \binom{k}{2} x^{k-2} + \cdots + \binom{k}{k} = (x+1)^k$$

und kleiner als die geometrische Reihe:

$$x^k + k x^{k-1} + k^2 x^{k-2} + \cdots + k^k + \cdots = \frac{x^k}{1 - \frac{k}{x}} \quad (k < x).$$

Das Verhältnis dieser beiden letzten Ausdrücke ist

$$\left(1 + \frac{1}{x}\right)^k \left(1 - \frac{k}{x}\right),$$

was nicht sehr verschieden von 1 ist. Denn bei den meisten Reaktionen ist $\frac{\varepsilon^*}{kT} = x = 20$ oder mehr, so dass für $k = 10$, d. h. $m = 22$ das obige Verhältnis noch 0·8 beträgt. Und man muss wohl annehmen, dass die Aktivierungsenergie sich auf eine mässige Anzahl Freiheitsgrade verteilt. Unter dieser Voraussetzung können wir also die durch die partielle Integration erhaltene Reihe durch die Binomialreihe ersetzen. Unser Integral wird also approximiert:

$$\frac{1}{\Gamma\left(\frac{m}{2}\right)}\left(\frac{\varepsilon^*}{kT}+1\right)^{\frac{m}{2}-1} \cdot e^{-\frac{\varepsilon^*}{kT}}.$$

Wenn wir hier noch 1 neben $\frac{\varepsilon^*}{kT}$ vernachlässigen, bedeutet dies, dass wir in der obigen Reihe nur das erste Glied berücksichtigt haben. — Für die Gültigkeit der Formel ist erforderlich, dass $\frac{\varepsilon^*}{kT} > m$.

Die ganze Anzahl reaktionsfähiger Stösse können wir nunmehr aufschreiben:

$$\frac{\pi}{6} \cdot \frac{kT}{\eta} \cdot \frac{(r_1+r_2)^2}{r_1 r_2} \cdot \frac{\left(\frac{\varepsilon^*}{kT}+1\right)^{\frac{m}{2}-1}}{\Gamma\left(\frac{m}{2}\right)} \cdot e^{-\frac{\varepsilon^*}{kT}} \cdot n_1 n_2$$

pro Kubikzentimeter und Sekunde.

Dividieren wir die Molekülzahlen pro Kubikzentimeter n_1 und n_2 weg, erhalten wir die bimolekulare Reaktionskonstante. Nun pflegt man aber nicht die Konzentrationen in der Anzahl Moleküle pro Kubikzentimeter zu messen, so dass wir die Einheiten verändern wollen. Zunächst gehen wir zu Mol pro Kubikzentimeter über; deshalb müssen wir mit Loschmidts Zahl N multiplizieren. Gewöhnlich verwendet man bei reaktionskinetischen Arbeiten als Zeiteinheit die Minute und als Konzentrationseinheit Mol pro Liter. Gehen wir zu diesem System über, müssen wir noch mit $\frac{60}{1000}$ multiplizieren. Die Reaktionskonstante ergibt sich also endlich zu

$$\frac{\pi}{100} \cdot \frac{RT}{\eta} \cdot \frac{(r_1+r_2)^2}{r_1 r_2} \cdot \frac{\left(\frac{\varepsilon^*}{kT}+1\right)^{\frac{m}{2}-1}}{\Gamma\left(\frac{m}{2}\right)} \cdot e^{-\frac{\varepsilon^*}{kT}}.$$

Hier sind aber noch die Gaskonstante R und die innere Reibung η in CGS-Einheiten ausgedrückt.

Sind die reagierenden Moleküle einigermassen gleich gross, können wir für $\frac{(r_1+r_2)^2}{r_1 r_2}$ einfach seinen Minimalwert 4 einsetzen. Dann wird

$$k = 10^7 \frac{T}{\eta} \frac{\left(\frac{\varepsilon^*}{kT}+1\right)^{\frac{m}{2}-1}}{\Gamma\left(\frac{m}{2}\right)} \cdot e^{-\frac{\varepsilon^*}{kT}},$$

wo also m die Anzahl Freiheitsgrade ist, auf denen die für die Reaktionsfähigkeit relevante Aktivierungswärme sich verteilen kann. Die Aktivierungswärme ε^* ist hier pro Molekül gerechnet; rechnet man sie pro Grammol, hat man in den Nennern statt kT einfach RT zu setzen.

Die durch diese Formel gegebene Reaktionskonstante sollte eigentlich eine maximale Reaktionsgeschwindigkeit darstellen. Denn keineswegs alle Stösse zwischen energiereichen Moleküle müssen zur Reaktion führen. Es kann ja vorkommen, dass nur ein Teil der Moleküloberfläche reaktionsfähig ist; wenn z. B. nur eine Gruppe in einem sonst grossen Molekül ausgetauscht wird. Diesen Einfluss könnte man sich durch einen „sterischen Faktor" berücksichtigt denken, welcher dann kleiner als 1 wäre. Aber auch sonst ist es nicht sicher, dass alle Stosskomplexe reagieren, denn es kann vorkommen, dass z. B. die angelagerten Moleküle des Lösungsmittels das Eintreten der Reaktion verhindern, oder die Atombindungen müssen sich in ganz bestimmten Lagen befinden und ähnliche Einflüsse.

Der Faktor $\frac{T}{\eta}$ ist mit der Temperatur stark veränderlich und übt offenbar einen grossen Einfluss auf den Temperaturkoeffizienten der Reaktion aus. Es kann deshalb nicht statthaft sein, in diesem Falle nach der einfachen Formel $k = \varkappa \cdot e^{-\frac{A}{RT}}$ eine „Aktivierungsenergie" A auszurechnen, wie es bei monomolekularen Reaktionen statthaft sein kann und welche daselbst zuweilen mit ultraroten Absorptionsbändern in Zusammenhang gebracht werden kann. Vielmehr müsste man in diesem Falle für die Ausrechnung der Aktivierungswärme zuerst den Einfluss des Faktors $\frac{T}{\eta}$ wegnehmen.

Wir werden die Formel mit einigen gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten vergleichen. Wir versäumen den sterischen Faktor.

In den betrachteten Fällen ist das eine Molekül grösser als das andre; wenn wir doch $\frac{(r_1+r_2)^2}{r_1 r_2}=4$ setzen, wird dies den sterischen Faktor teilweise kompensieren.

Zuerst werden wir uns der Reaktion zwischen sekundären Bromsuccinationen und Hydroxylionen zuwenden, die, wie früher auseinandergesetzt, als Reaktionsprodukt Fumarsäure liefern.

Hier zerfällt die Aktivierungswärme in zwei Teile, indem zuerst Arbeit gegen die elektrischen Kräfte geleistet werden muss, um die zwei Moleküle einander zu nähern, damit sie zusammenstossen; dann kommt die eigentliche Aktivierungsenergie. Der erste Teil ist auf den sechs translatorischen Freiheitsgraden verteilt; den zweiten Teil wird man sich wohl am liebsten an bestimmte Quantensprünge verknüpft denken, oder in der klassischen Sprache, auf zwei oder doch wenigen Freiheitsgraden verteilt.

In diesem Falle wäre die Formel folgendermassen zu verändern:

$$k=10^7\,\frac{T}{\eta}\,\frac{\left(\frac{\varepsilon'}{kT}+1\right)^{\frac{m}{2}-1}}{\Gamma\left(\frac{m}{2}\right)}\cdot e^{-\frac{\varepsilon'}{kT}}\cdot\frac{\left(\frac{\varepsilon^e}{kT}+1\right)^2}{2}\cdot e^{-\frac{\varepsilon^e}{kT}}.$$

ε^e ist hier die elektrische Arbeit, ε' der Rest der Aktivierungsenergie. Durch Veränderung der Grösse ε^e kommt nach Christiansen der früher besprochene kinetische Salzeffekt zustande. — Weil die Exponentialfunktionen den grössten Einfluss haben, werden wir setzen: $\varepsilon'+\varepsilon^e=\varepsilon^*$ und rechnen der Einfachheit wegen mit der früheren einfachen Formel. Wir können ja doch nicht ε^e exakt schätzen.

Für die bimolekulare Reaktionskonstante ohne Salzwirkung fanden wir (S. 83) $k_{50}=0{\cdot}065$ und (S. 85) $\log\frac{k_{50}}{k_{25}}=0{\cdot}896$. Jetzt werden wir den Einfluss des Faktors $\frac{T}{\eta}$ berücksichtigen: $\Delta\log\frac{T}{\eta}$ ist $0{\cdot}246$. Die Aktivierungsenergie ε^* soll also für den Rest $0{\cdot}650$ verantwortlich sein. Setzen wir jetzt $m=2$, berechnet sich aus $k=10^7\,\frac{T}{\eta}\cdot e^{-\frac{\varepsilon^*}{RT}}$ die Aktivierungswärme ε^* zu $2{\cdot}303\cdot 1{\cdot}986\cdot 0{\cdot}650\,\frac{298\cdot 323}{25}=11\,500$ cal pro Mol. Hieraus berechnet sich jetzt die Reaktionskonstante für 50°:

$$k_{50}=10^7\,\frac{323}{0{\cdot}0055}\,e^{-\frac{11500}{323\cdot R}}=10000,$$

wo 0·0055 die innere Reibung des Wassers bei der betreffenden Temperatur ist. Aus dem Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit berechnet sich also nach der Formel ein weit grösserer Wert von dieser Geschwindigkeit als beobachtet wurde. Mit kräftigstem Hinweis auf die Unsicherheit der ausgeführten Schätzung können wir doch sagen, dass es scheint, dass nur wenige Stösse zwischen hinreichend energiereichen Succinationen und Hydroxylionen wirklich zur Reaktion führen.

Wir wollen nicht auf die Ursache solcher Inaktivierungen der Stösse näher eingehen, sondern uns einigen andern Reaktionen zuwenden, deren Geschwindigkeiten in diesem Laboratorium gemessen worden sind. Es sind dies einige Reaktionen, die von Wasserstoff- und Hydroxylionen hervorgerufen werden und früher aus dem Gesichtspunkt behandelt worden sind, dass die Reaktion durch Ionisation des Katalysanden bedingt wird, weil die ionisierten Moleküle schnell zerfallen. Wir wollen jetzt einmal diese Reaktionen von dem Gesichtspunkt aus berechnen, dass die Reaktion eine bimolekulare zwischen energiereichen Molekülen ist und werden hierzu die eben hergeleitete Formel verwenden.

K. G. Karlsson[1]) fand für die Hydrolyse des Äthylacetats durch Wasserstoffionen $\log \frac{k_{35}}{k_{25}} = 0{\cdot}389$, während $\Delta \log \frac{T}{\eta}$ zwischen diesen Temperaturen 0·105 beträgt. Hieraus finden wir eine Aktivierungswärme $2{\cdot}303 \cdot 1{\cdot}986 \cdot 0{\cdot}284 \frac{308 \cdot 298}{10} = 11\,930$ cal pro Mol. Dies ergibt für 25° die bimolekulare Reaktionskonstante

$$k = 10^7 \frac{298}{0{\cdot}00893} \cdot e^{-\frac{11930}{298 \cdot R}} = 600.$$

K. G. Karlsson berechnete die Reaktionskonstante als Funktion von der Wasserstoffionenaktivität und nicht Konzentration; wir können doch, weil hier keine Genauigkeit gebraucht wird, aus seinen Bestimmungen setzen: bimolekulare Konstante $k_{25} = 0{\cdot}007$, was um fünf Zehnerpotenzen kleiner als der berechnete Wert ist. Auch hier ist also die Ausbeute sehr klein.

Für die Mutarotation der Glucose durch Wasserstoffionen wurde gefunden[2]): $\log \frac{k_{20}}{k_5} = 0{\cdot}738$. Hier haben wir mit $\Delta \log \frac{T}{\eta} = 0{\cdot}203$ zu

[1]) K. G. Karlsson, Z. anorgan. Chem. **145**, 1. 1925. [2]) H. v. Euler und A. Ölander, Z. anorgan. Chem. **152**, 113. 1926.

korrigieren. Die Aktivierungswärme ergibt sich zu 13300 cal pro Mol, woraus sich die Reaktionskonstante selbst nach der Formel berechnet:

$$k_{20} = 10^7 \cdot \frac{293}{0{\cdot}01006} \cdot e^{-\frac{13300}{293 \cdot R}} = 36.$$

Aus den Messungen folgt die bimolekulare Konstante bei 20° $k_{\alpha \to \beta} + k_{\beta \to \alpha} = 0{\cdot}4$, so dass der gemessene Wert hier nur um zwei Zehnerpotenzen hinter dem berechneten zurücksteht.

Weiter werden wir die Inversion des Rohrzuckers durch Wasserstoffionen betrachten. Hier wurde gefunden [1]) $\log \frac{k_{40}}{k_{25}} = 0{\cdot}846$, während $\Delta \log \frac{T}{\eta} = 0{\cdot}154$ ist. Dies gibt den Wert der Aktivierungswärme 19700 cal pro Mol und die Formel gibt für die bimolekulare Reaktionskonstante

$$k_{25} = 10^7 \frac{298}{0{\cdot}00893} \cdot e^{-\frac{19700}{298 \cdot R}} = 0{\cdot}001,$$

während der Versuch für diese Temperatur $k = 0{\cdot}007$ ergab. Hier finden wir eine Reaktion, wo der nach der Formel berechnete Wert kleiner als der beobachtete ist. Wenn wir aber die Aktivierungsenergie auf mehr als zwei Freiheitsgrade verteilt denken, z. B. auf vier, ergibt die Formel einen höheren Wert. $m = 4$ gibt einen neuen Faktor in der Formel, der annähernd T umgekehrt proportional ist. Nun ist $\log \frac{313}{298} = 0{\cdot}021$, so dass die Aktivierungswärme sich berechnet zu $2{\cdot}303 \cdot 1{\cdot}986 \cdot (0{\cdot}846 - 0{\cdot}154 + 0{\cdot}021) \frac{298 \cdot 313}{15} = 20180$ cal pro Mol. Hieraus bekommen wir schliesslich die Reaktionskonstante

$$k_{25} = 10^7 \frac{298}{0{\cdot}00893} \cdot \left(\frac{20180}{298 \cdot R} + 1 \right) \cdot e^{-\frac{20180}{298 \cdot R}} = 0{\cdot}016.$$

Dieser Wert ist grösser als der beobachtete. Wenn ein sterischer Faktor diesen Wert zu viel erniedrigte, wäre dies durch die Annahme zu kompensieren, dass die Aktivierungsenergie sich auf noch einige Freiheitsgrade verteilte.

In allen diesen Fällen gibt die Formel Werte, die mit der Annahme weniger Freiheitsgrade grösser oder gleich gross als die beobachteten sind. Dies ist leicht dadurch zu erklären, dass eventuell viele Stösse „inaktiv" sind. Jetzt werden wir einen Fall durchrechnen, wo die be-

[1]) H. v. Euler und A. Ölander, Z. anorgan. Chem. **156**, 143. 1926.

obachtete Reaktionsgeschwindigkeit erheblich grösser ist als die aus dem Temperaturkoeffizienten berechnete.

Es ist dies die Mutarotation der Glucose durch Hydroxylionen[1]). Bei der Berechnung in der zitierten Abhandlung ist wohl der Temperaturkoeffizient etwas zu gross ausgefallen, weil die Versuche bei 5° und 20° nicht alle bei denselben Alkalitäten ausgeführt worden sind. Beschränken wir uns deshalb auf die Versuche zwischen $p_H = 8{\cdot}10$ bis 9·84 und verwenden die auf S. 63 gegebenen Werte des Ionenprodukts des Wassers, erhalten wir die bimolekulare Reaktionskonstante für 20° $k = 14130$ und $\log \frac{k_{20}}{k_5} = 0{\cdot}848$. Aus dem letzteren Wert wollen wir, wie früher, die Konstante nach unsrer Formel berechnen. Wir setzen $m = 2$ und, weil $\Delta \log \frac{T}{\eta} = 0{\cdot}203$ ist, erhalten wir die Aktivierungswärme 16030 cal pro Mol. Jetzt berechnet sich

$$k_{20} = 10^7 \frac{293}{0{\cdot}01006} \cdot e^{-\frac{16030}{293 \cdot R}} = 0{\cdot}3,$$

also $4^1/_2$ Zehnerpotenzen kleiner als beobachtet. Um mit unsrer Formel zu einer Konstante von der beobachteten Grösse zu gelangen, müssen wir die Anzahl der Freiheitsgrade $m = 20$ ansetzen. Wir rechnen grob wie folgt: Aus $\log \frac{k_{20}}{k_5} - \Delta \log \frac{T}{\eta} + \left(\frac{20}{2} - 1\right) \Delta \log T = 0{\cdot}837$ bekommen wir die Aktivierungswärme 20080 cal pro Mol und $\frac{\varepsilon^*}{kT}$ bei 20° = 34·5. Dann wird die Konstante

$$k_{20} = 10^7 \frac{293}{0{\cdot}01006} \frac{(35{\cdot}5)^9}{\Gamma(10)} \cdot e^{-34{\cdot}5} = 100000.$$

Um die Mutarotation der Glucose durch Hydroxylionen durch eine einfache Stossreaktion zu erklären, wäre es also notwendig anzunehmen, dass die Aktivierungswärme sich auf 20 Freiheitsgrade verteilen kann.

Berechnen wir, wie in der zitierten Abhandlung geschehen ist, die Reaktion von dem Gesichtspunkte aus, dass die Glucosationen die Reaktion vermitteln, finden wir, wenn wir mit dem hier verwendeten Temperaturkoeffizienten fortsetzen, für diese Ionen die Aktivierungswärme 22550 cal, und die Grösse $\varkappa$ in $k = \varkappa \cdot e^{-\frac{A}{RT}}$ ergibt sich, weil $k_{20} = 66\ \text{min}^{-1}$, zu $10^{16{\cdot}85}\ \text{sek}^{-1}$, während, wie früher erwähnt, dieser

[1]) H. v. Euler und A. Ölander, Z. anorgan. Chem. 152, 113. 1926.

Wert für die meisten Reaktionen um 10^{14} liegt. Doch gibt es auch andre Reaktionen, die ähnliche Werte von $\varkappa$ besitzen.

Man will natürlich am liebsten sich denken, dass die Aktivierungsenergie sich nur auf wenige Freiheitsgrade verteilt, aber der hohe Wert 20 kann natürlich nicht als unmöglich dahingestellt werden. Den gemachten Auseinandersetzungen mit dieser Schätzungsformel kann zwar nur ein begrenzter Wert zugelegt werden, und sie können natürlich nicht etwa die Richtigkeit der in der zitierten Abhandlung von v. Euler und Ölander verwendeten Anschauungen, dass die Mutarotation über die Glucosationen geht, beweisen. Anderseits erscheint es mir doch nicht unzweckmässig, die Mutarotation der Glucosationen anzunehmen. J. N. Brönsted und Mitarbeiter haben in den letzten Jahren eine Reihe von Reaktionen, darunter die Mutarotation, von dem Gesichtspunkt aus behandelt, dass die Reaktion durch Stösse entsteht und haben hierbei eine Erweiterung des Säuren- und Basenbegriffs in sehr glücklicher Weise ausgenutzt. Ich will nun darauf hinweisen, dass, wenn ein Elektrolyt die Dissoziationskonstante 10^{-17} besitzt, wie v. Euler und Ölander für die Glucose als Base annahmen, übersteigt, wie eine Überschlagsrechnung leicht zeigt, die mittlere Lebensdauer solcher Ionen nicht die Dauer des Stosses zwischen irgend zwei Molekülen. Eine so kleine Dissoziationskonstante wird deshalb in demselben Sinne fiktiv sein wie etwa die Silberionkonzentration in einer Kaliumcyanidlösung oder der Dampfdruck des Wolframs bei Zimmertemperatur, aber sie könnte doch definiert werden und für rechnerische Zwecke nützlich sein. In solchen Fällen liegt es zwar am nächsten, die Reaktion als Stossreaktion zu beschreiben; würde aber eine Rechnung mit den Dissoziationskonstanten solcher Substanzen zu Gesetzmässigkeiten führen, wäre sie dadurch berechtigt.

Brönsted und Wynne-Jones[1]) haben gefunden, dass der sogenannte katalytische Exponent von Reaktion zu Reaktion verschiedene Werte annimmt, und vermuten, dass dieser vom Verhältnis der Stossdauer und der Zeit für die Umlagerung im Stosskomplex beeinflusst wird. Wenn man in dieser Weise von Stossdauern verschiedener Länge spricht, erscheint es mir, dass der Schritt nach definierten Dissoziationskonstanten zwischen Katalysator, Katalysand und Stosskomplex oder Additionsverbindung nicht lang ist. Ich meine, dass, wenn man auch bevorzugte, Reaktionen, wie z. B. die Mutarotation mit Oxoniumionen,

[1]) Brönsted und Wynne-Jones, Trans. Faraday Soc. **25**, 59. 1929.

wo keine Salzbildung mit den bisherigen Methoden nachweisbar ist, als Stossreaktion zu beschreiben, soll nicht notwendig die Analogie dahin getrieben werden, dass auch die Mutarotation mit Hydroxylionen eine solche wäre; vielmehr wird man sich das Auftreten aller Zwischenstufen zwischen Reaktionen mit sehr kurzdauerndem Stoss und der Bildung von reaktionsvermittelnden Molekülen, die erst nachher von fremden Molekülen oder durch Strahlung energetisch aktiviert werden, denken müssen.

11. Zusammenfassung von I. bis III.

1. Die gravimetrische Bestimmung von Fumarsäure bei Gegenwart von Äpfelsäure durch Fällung als Mercurosalz in saurer Lösung wurde verbessert und als eine gute Analysenmethode erkannt. 1 g Fumarsäure gibt 4·752 g Niederschlag, der Formel $Hg_2C_4H_2O_4 \cdot 2H_2O$ entsprechend.

2. Die Grundlage der p_H-Messungen wird kritisiert. Das p_H der Lösung 0·01 norm. HCl + 0·09 norm. KCl wird bei Zimmertemperatur zu 2·093 geschätzt.

3. Es wird auf eine kleine Korrektion der konduktometrischen Bestimmungen von Dissoziationskonstanten hingewiesen, die wegen der Ungleichheit der Aktivitätskoeffizienten und Leitungsvermögenkoeffizienten notwendig ist.

4. Eine Tabelle über das Ionenprodukt des Wassers für die Temperaturen 0° bis 50° wird gegeben, die nach einer Formel von Lewis und Randall berechnet ist, und welche die zur Zeit besten Werte dieser Konstante enthalten dürfte.

5. Durch elektrometrische Messungen wurden folgende Dissoziationskonstanten bestimmt:

Bei 50°:	pK_1	pK_2
Bernsteinsäure	4·22	5·73
Monobrombernsteinsäure	2·69	—
Essigsäure	4·79	—
Phthalsäure	3·00	—

Bei Zimmertemperatur sind die Werte nur sehr wenig hiervon verschieden.

Die apparente zweite Dissoziationskonstante der Schwefelsäure bei 50° in Lösungen von der Ionenstärke etwa 0·25, wurde zu $pK = 1·68$ bestimmt.

Die zweite Dissoziationskonstante der Brombernsteinsäure wurde auf anderem Wege bestimmt, siehe unten!

Durch diese Messungen wurden auch die Aktivitätskoeffizienten folgender Ionen bestimmt: primäre und sekundäre Succinationen, Acetationen und primäre Phthalationen. Die Werte dieser Koeffizienten für verschiedene Ionenstärken werden tabellarisch gegeben. (Die Werte gelten nur für die gemessenen Lösungen; sind andre Stoffe anwesend, sind die Daten nur als approximativ zu betrachten.)

6. Die Zerspaltung von 0·02 norm. Brombernsteinsäure in Natron und Baryt wurde untersucht, teils unter Bestimmung der Reaktionsprodukte. Hieraus ergab sich, dass nur folgende zwei Reaktionswege merklich vorkommen:

1. $$^-OCO.CH_2CHBr.COO^- = \begin{matrix} CH_2CH.COO^- \\ | \quad | \\ CO.O \end{matrix} + Br^-$$

$$\begin{matrix} CH_2CH.COO^- \\ | \quad | \\ CO.O \end{matrix} + OH^- = {}^-OCO.CH_2CHOH.COO^-$$

2. $^-OCO.CH_2CHBr.COO^- + OH^- = {}^-OCO.CH:CH.COO^- + Br^- + H_2O.$

Die erste Reaktion, die Laktonäpfelsäure liefert, hat bei 50° die Reaktionskonstante $k = 0{\cdot}0308$, die von Salzzusatz nicht wesentlich beeinflusst wird. Die zweite Reaktion, die Fumarsäure liefert, hat eine Reaktionskonstante, die vom Salzgehalt der Lösung in weiten Grenzen verändert wird. Für kleine Ionenstärken ist die Konstante lediglich eine Funktion dieser Grösse, und zwar gilt eine von J. N. Brönsted gegebene Formel. Für grössere Ionenstärken ist die Reaktionskonstante Funktion sämtlicher Ionenkonzentrationen, vor allem der der Kationen (Kationenkatalyse von B. Holmberg). In Natron wurde die Reaktionskonstante bis 2 norm. Lauge verfolgt.

7. Eine ältere Untersuchung über die Keton- und Säurespaltung der Acetessigsäure wird diskutiert, und eine Analogie zwischen der Säurespaltung und der eben untersuchten Fumarsäurebildung gefunden.

Die Resultate sind:

Die apparente zweite Dissoziationskonstante der Acetessigsäure in 2 norm. $NaOH$ ist bei 37°

$$k_2 = \frac{(H^+).[CH_3CO^- = CH.CO^-]}{[CH_3COCH_2COO^-]} = 0{\cdot}5 \cdot K_w$$

oder $pk_2 = 14{\cdot}3$.

Die Säurespaltung ist eine bimolekulare Reaktion:

$$CH_3CO^- = CH.COO^- + OH^- + H_2O = CH_3COO^- + CH_3COO^- + OH^-$$

die primären kinetischen Salzeffekt zeigt, und zwar in Natronlauge denselben Effekt wie die besprochene Fumarsäurebildung.

8. Die Zersetzung der Brombernsteinsäure in neutralen und sauren 0·02 norm. Lösungen wurde in der Gegenwart von Puffern untersucht, und die Reaktion ist folgendermassen zu beschreiben: Bei 50°

zerfallen die sekundären Ionen mit der Konstante 0·0308
„ „ primären „ „ „ „ 0·00213

während die undissoziierte Säure merklich stabil ist. Von den zwei verschiedenen primären Ionen wird wahrscheinlich nur oder beinahe nur das eine der Zersetzung unterliegen. — Beide diese Reaktionen gehen zur Laktonäpfelsäure.

Aus diesen Messungen wurde die zweite Dissoziationskonstante der Brombernsteinsäure gefunden: $pK_2 = 4{\cdot}69$ (50°).

9. Der direkte Übergang von Fumarsäure + Wasser bis Äpfelsäure und umgekehrt geht nur äusserst langsam vor sich.

10. Es wurden Versuche über die Spaltung der Brombernsteinsäure in 0·4 molaren sauren und neutralen Lösungen ohne Gegenwart von Puffern angestellt. Es scheint, dass die Fumarsäure sich nicht direkt aus der Brombernsteinsäure bildet, sondern durch eine Folgereaktion aus der Laktonäpfelsäure oder irgend einigen ihrer Kondensationsprodukte.

In konzentrierten Lösungen überwiegt die Fumarsäurebildung über die Äpfelsäurebildung, wie schon früher bekannt war. Wenn Bromidion zugesetzt wird, wird der Bruttozerfall gehemmt, aber die Fumarsäurebildung wird beschleunigt.

11. Durch theoretische Überlegungen wird eine Formel für die Reaktionskonstante bimolekularer Reaktionen in verdünnten Lösungen berechnet und dann mit einigen Fällen der Erfahrung verglichen.

Notiz über eine Abänderung des Glockerschen Verfahrens zur quantitativen Analyse mittels Absorption der Röntgenstrahlen.

Von

N. H. Moxnes.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 2. 9. 29.)

Die GLOCKERsche Methode zur quantitativen Analyse mittels Absorption der Röntgenstrahlen wird dahin abgeändert, dass nicht das kontinuierliche („weisse") Röntgenspektrum der Primärstrahlung der Absorptionsmessung zugrunde gelegt wird, sondern je zwei Linien eines Linienspektrums mit gleichem Grundniveau.

Nach Vorschlag von Prof. Dr. V. M. GOLDSCHMIDT habe ich in seinem Institut in Oslo einige Versuche durchgeführt, um das folgende Verfahren zur quantitativen Analyse mittels Röntgenstrahlen zu prüfen:

Es wird der Einfluss bestimmt, den die Absorptionskante eines Elements auf das Intensitätsverhältnis zweier Röntgenlinien, die zu beiden Seiten der Kante liegen, ausübt. Solche Linien werden gewählt, die dasselbe Grundniveau haben, um von Spannungsschwankungen des Röntgenrohres unabhängig zu sein.

Man verdankt R. GLOCKER[1]) das Verfahren zur quantitativen Analyse mittels der Röntgenabsorptionsspektren, und zwar hat GLOCKER den Absorptionssprung am „weissen" Röntgenspektrum gemessen. Es erscheint uns in vielen Fällen vorteilhafter, die Absorption an Linienspektren zu messen, da erstens hierbei leicht grössere Strahlungsintensität in dem gewünschten Messgebiet erzielt wird und zweitens das primäre Intensitätsverhältnis zweier Bezugslinien, die gleiches Grundniveau haben, unveränderlich gegeben ist, abgesehen von dem Einfluss absorbierender Zwischenschichten.

Zuerst wurde die Bestimmung des Elements Zink geprüft. Die K-Absorptionskante des Zinks liegt in der Nähe der β_1-Linie des Wolfram L-Spektrums, das ganz intensiv durch ein COOLIDGE-Rohr mit Wolframantikathode und LINDEMANN-Fenster erhältlich ist. Die Linie $WL\beta_3$ liegt auf der kurzwelligen Seite, die Linie $WL\beta_4$ liegt auf der langwelligen Seite der Zinkkante und beide haben dasselbe Grundniveau. Das normale Intensitätsverhältnis der Linien $L\beta_3$ zu $L\beta_4$ ist

[1]) R. GLOCKER und W. FROHNMAYER, Ann. Physik **76**, 369. 1925.

etwa 3:2, wobei wir in dieser ersten Mitteilung vorläufig von dem Einfluss der Absorption im LINDEMANN-Fenster und überhaupt in der Apparatur absehen. Das Zink lag als Zinkoxyd mit Aluminium-

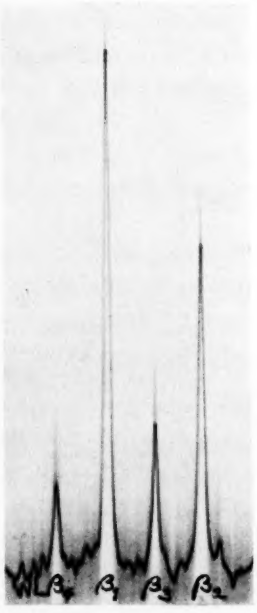


Fig. 1. WOLFRAM $L_l 3$-Spektrum ohne Zwischenschaltung einer Stoffschicht.

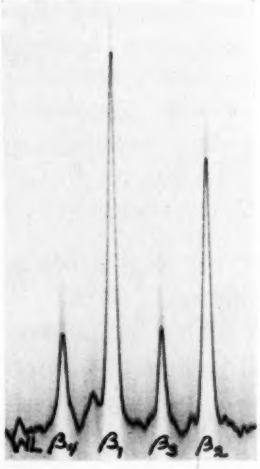


Fig. 2. 1% *Zn* als *ZnO* in Mehl, 1 mm dicke Schicht, 1·33 mg *Zn* per Quadratzentimeter.

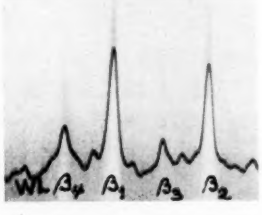


Fig. 3. 2% *ZnO* in Al_2O_3, 1 mm dicke Schicht, 3·89 mg *Zn* per Quadratzentimeter.

oxyd vermischt vor, im Verhältnis 2 Gewichtsproz. *ZnO* zu 98 Gewichtsproz. Al_2O_3. Das Intensitätsverhältnis der Linien $L\beta_3$ zu $L\beta_4$ war nach Durchgang durch eine 1 mm dicke Schicht der Mischung ungefähr

zu 1:1 verändert. Ausserdem ist ein Versuch mit 1% Zink als *ZnO* in Mehl ausgeführt worden. An den beigefügten Registrammen eines Photometers ist die Veränderung des Intensitätsverhältnisses gut zu sehen.

Das geeignete Röntgenspektrum, um verschiedene Elemente nach diesem Verfahren zu bestimmen, verschafft man sich leicht durch passende Wahl des Antikathodenmaterials etwa mit den *L*-Strahlern *Ta*, *W*, *Ir*, *Pt* oder den *K*-Strahlern *Fe*, *Co*, *Ni*, *Cu*, *Mo*, *Rh* usw. Um mit einer geringen Anzahl von Antikathoden auszukommen, kann man zweckmässig Legierungen verschiedener Elemente als Antikathodenmaterial benutzen.

Die weitere Ausarbeitung dieses Verfahrens und Untersuchungen über seine Anwendbarkeit werden demnächst im Röntgenlaboratorium des Mineralogischen Instituts der Universität Göttingen (bei Prof. Dr. V. M. Goldschmidt) ausgeführt werden.

Oslo, Mineralogisches Institut der Universität.
August 1929.

Über die Konzentrationsabhängigkeit der Molrefraktion einiger Säuren in wässeriger Lösung.

Von

Hans Kohner und Marie-Luise Gressmann.

XII. Mitteilung der „Refraktometrischen Untersuchungen" von K. Fajans und Mitarbeitern[1]).

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 5. 8. 29.)

Es werden die Ergebnisse der Messungen der Refraktion von wässerigen Lösungen verschiedener Konzentration folgender Säuren mitgeteilt: H_2SO_4, $HClO_4$, CH_3COOH und $C_6H_5SO_3H$.

Im Zusammenhang mit früheren Untersuchungen der Konzentrationsgänge der Refraktion von Salzen, die als Anzeichen einer Änderung des Dissoziationsgrades der starken Elektrolyte mit der Konzentration gedeutet wurden, war es von besonderem Interesse einige Säuren zu untersuchen. Denn es ist hier möglich die Refraktion zwischen den Extremen der vollkommenen Dissoziation in verdünnter Lösung bis zur reinen undissoziierten Säure zu verfolgen. Es ist schon in den früheren Arbeiten kurz das Ergebnis der Messungen an Schwefelsäure (V), Essigsäure (VII, VIII) und Perchlorsäure (VIII) mitgeteilt und diskutiert worden; hier seien die experimentellen Daten für diese Säuren sowie für die letztens untersuchte Benzolsulfosäure näher angeführt.

Im Falle der Perchlosäure, die auch von A. Hantzsch und F. Dürigen[2]) untersucht wurde, haben die Messungen dieser Autoren im Konzentrationsgebiete von 0·993 bis 29·3 Molproz. Säure nicht das von Kohner gefundene auffällige Minimum der Refraktion bei etwa 18 Molproz. ergeben. Deshalb wurden die Messungen in zwei

[1]) Die früheren Mitteilungen werden zitiert als V: K. Fajans, H. Kohner und W. Geffcken, Z. Elektrochem. **34**, 1. 1928. VIII: K. Fajans, Z. physikal. Chem. (A) **137**, 361. 1928. IX: H. Kohner, Z. physikal. Chem. (B) **1**, 427. 1928. XI: W. Geffcken, Z. physikal. Chem. (B) **5**, 81. 1929. Vgl. dort auch das Verzeichnis der früheren Mitteilungen. [2]) A. Hantzsch und F. Dürigen, Z. physikal. Chem. **134**, 413. 1928. **136**, 1. 1928.

weiteren unabhängigen Versuchsreihen 2 und 3 (vgl. Tabelle 1 und Fig. 1) wiederholt, wobei die in der Versuchsreihe 1 gefundene Kurvenform vollauf bestätigt wurde. Doch führte diese Nachprüfung zur

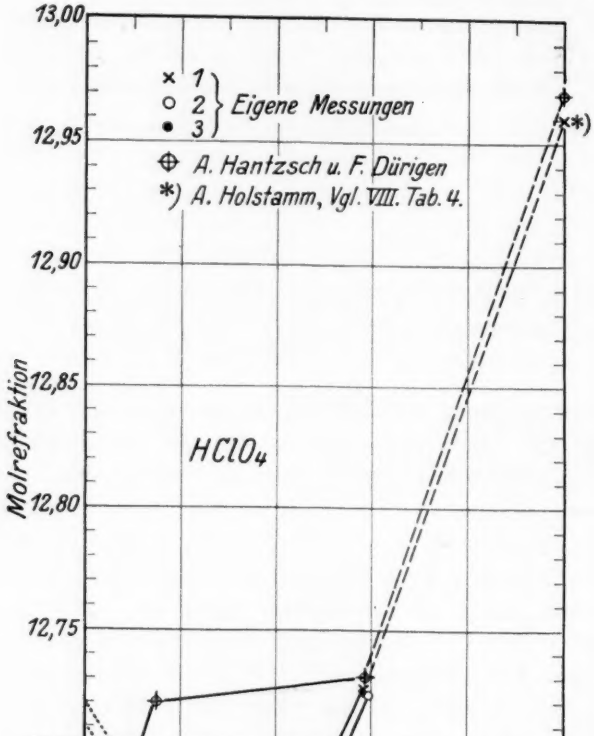


Fig. 1. Konzentrationsabhängigkeit der Molrefraktion der Perchlorsäure in wässerigen Lösungen.

Aufdeckung eines Rechenfehlers, welcher bei der Berechnung der Analysen der Versuchsreihe 1 unterlaufen war und der zur Folge hatte, dass die ursprünglich berechneten Refraktionen (VIII, S. 376) sämtlich um den geringen, aber ausserhalb der Versuchsfehler liegenden

Betrag 0·047 Einheiten zu tief liegen; in Tabelle 1 sind die korrigierten Werte angeführt[1]).

Es sei hier nochmals (vgl. IX, S. 443) ausdrücklich hervorgehoben, dass bei allen im hiesigen Laboratorium ausgeführten Messungen die analytische Bestimmung des Gehaltes nur an der konzentriertesten Urlösung einer Versuchsreihe ausgeführt wurde, während jede verdünntere Lösung direkt aus der Urlösung durch gewichtsmässige Verdünnung gewonnen wurde[2]). Die Fehler dieser relativen Gehaltsbestimmung sind kleiner, als diejenigen der allermeisten analytischen Gehaltsbestimmungen; ihr Einfluss auf den Gang der Refraktion ist gegen die übrigen Messfehler zu vernachlässigen und ist natürlich viel kleiner, als der Einfluss von Analysenfehlern auf Absolutwerte der Refraktion. Dass ein Fehler in der Gehaltsbestimmung der Urlösung sämtliche Punkte einer Messreihe gleichmässig verändert, ist in Fig. 1 aus dem Vergleich der Kurve, die der Messreihe 1 entspricht, mit der den praktisch identischen Reihen 2 und 3 entsprechenden Kurve ohne weiteres zu ersehen, die Kurven sind lediglich parallel gegeneinander verschoben. Diese Parallelverschiebung um 0·006 Einheiten wird durch eine Abweichung in der Gehaltsbestimmung um $0{\cdot}8\,^0/_{00}$, also $\pm 0{\cdot}4\,^0/_{00}$ vom Mittel bedingt.[3])

Es wurde ferner die Essigsäure untersucht, deren wässerige Lösungen bei Konzentrationen oberhalb $C=2$ in der Hauptsache

[1]) Wie der Vergleich der Tabelle 4 (VIII) mit der Versuchsreihe 1 (Tabelle 1) zeigt, haben sich natürlich auch die Konzentrationswerte etwas geändert, z. B. statt 18·28 Molproz. und $R=12{\cdot}612$ jetzt 18·49 Molproz. und $R=12{\cdot}659$. [2]) Die gewogenen Lösungen der nicht flüchtigen Benzolsulfosäure wurden zur Entfernung von gelöster Luft evakuiert. Die Änderung des Wassergehalts wurde durch erneute Wägung bestimmt. [3]) Anmerkung bei der Korrektur. Trotz dieser Ausführungen behaupten Hantzsch und Dürigen in der im gleichen Heft abgedruckten Arbeit (S. 155), dass man durch die Titration aller Verdünnungen genauere Refraktionsgänge erhält, als durch die gewichtsmässige Verdünnung. Es sei deshalb nochmals (vgl. IX, S. 438) nachdrücklich betont, dass für die Bestimmung von Refraktionsgängen eine genaue Kenntnis des Gehalts der Urlösung belanglos ist, und dass dafür nur die Genauigkeit der relativen Gehaltsbestimmung ausschlaggebend ist, was Hantzsch und Dürigen offenbar entgangen ist. Die erhebliche Diskrepanz in bezug auf den Konzentrationsgang der Refraktion von Perchlorsäure, die Hantzsch und Dürigen finden, je nachdem sie die relative Konzentration der verschiedenen Lösungen nach der einen oder der anderen der beiden Methoden bestimmen, zeigt mit Sicherheit, dass sie wenigstens eine dieser Methoden mit ungenügender Genauigkeit handhaben. Diese Diskrepanz liesse sich z. B. dadurch erklären, dass etwa bei der Titration der 69%igen Säure ein Fehler von etwa $4\,^0/_{00}$ gemacht worden wäre.

neutrale Moleküle enthalten, so dass nur geringe refraktometrische Effekte zu erwarten waren, was sich auch bestätigt hat[1]).

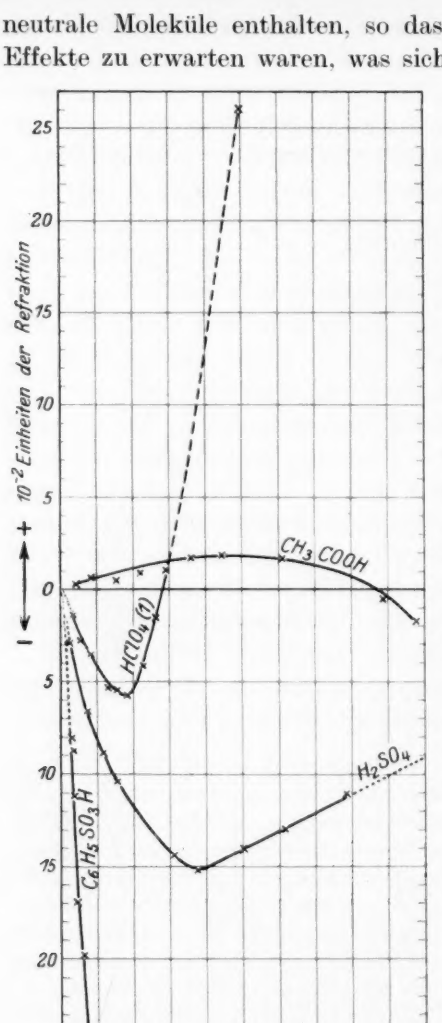


Fig. 2.

Der Grund für die Untersuchung der Benzolsulfosäure bestand lediglich darin, dass die Messungen von HANTZSCH und DÜRIGEN (loc. cit.) einen Sprung der Refraktion bei Änderung der Konzentration von 69·8 auf 70·8 Gewichtsproz. von 4 Einheiten aufwiesen. Ein solcher Sprung erschien auf Grund sowohl unserer an anderen Elektrolyten gemachten Erfahrungen als auch der dafür gegebenen theoretischen Deutung als recht unwahrscheinlich und die Nachprüfung hat auch einen völlig stetigen Kurvenverlauf ergeben. Leider hat es sich erst nachträglich herausgestellt, dass die erwähnte Unstetigkeit bei HANTZSCH und DÜRIGEN, aus der von den genannten Autoren übrigens auch theoretische Schlüsse gezogen worden sind, lediglich durch Rechenfehler verursacht wurde.[2])

Die Ausführung der Messungen.

Als Ausgangsmaterialien wurden die reinsten käuflichen Präparate verwendet und zwar: H_2SO_4 und $C_6H_5SO_3H$ von Kahl-

[1]) Über frühere Messungen an Essigsäure von L. BUCHKREMER, Diss. Bonn 1890, vgl. IX, S. 432.

[2]) Anmerkung bei der Korrektur. Die auf die Benzolsulfosäure bezügliche Stelle (S. 156) der im gleichen Heft abgedruckten Arbeit von HANTZSCH und DÜRIGEN erweckt den Eindruck, als ob die Autoren die ihren theoretischen Schlüssen

baum, CH_3COOH und $HClO_4$ von Merck, ferner $HClO_4$ von de Haën. Mit Ausnahme der Benzolsulfosäure waren die Präparate rückstandslos flüchtig und konnten, da mit den normalen analytischen Methoden verunreinigende Anionen nicht nachzuweisen waren, direkt verwendet werden. Die Benzolsulfosäure gab zwar keine Sulfatreaktion, zeigte jedoch eine beträchtliche Verunreinigung von *Fe*. Durch unvollständiges Lösen der Säure in Wasser konnten die *Fe*-Salze am Filter zurückbehalten werden, das Filtrat enthielt nur noch Spuren von Eisen und hinterliess nur sehr geringe Glührückstände. Im übrigen besteht wegen der Möglichkeit von geringen[1]) organischen Verunreinigungen bezüglich des Absolutwertes der Refraktion eine gewisse Unsicherheit[2]), ein Umstand, der für den Gang nur von untergeordneter Bedeutung ist[3]).

Die Gehaltsbestimmung erfolgte durch Titration und zwar bei den starken Säuren in der Weise, dass eine gewogene Menge *Na*-Carbonat mit der Säure, die auf 1 bis 2 norm. verdünnt wurde, und mit Methylorange als Indicator aus Wägebüretten etwas übertitriert wurde, wonach der Säureüberschuss, meistens nur 1 bis 2 Tropfen, nach Auskochen der Kohlensäure mit $^1/_{10}$ norm. Lauge und Phenolphthalein in Stickstoffatmosphäre zurücktitriert wurde. Da bei der Neutralisation von Na_2CO_3 mit Essigsäure die normalen Indicatoren versagen, wurde in ähnlicher Weise wie eben beschrieben mittels

(Z. physikal. Chem. **134**, 433. 1928) zugrunde liegende Angabe, die Refraktion dieser Säure würde bei steigender Verdünnung nach anfänglicher Zunahme bei 7 H_2O/1 Mol Säure konstant werden, aufrecht erhalten möchten. Sie sind zu dieser Angabe zum Teil durch den erwähnten Rechenfehler, zum Teil dadurch geführt worden, dass sie in dem grossen Konzentrationsgebiet 5·77 bis 81·5 H_2O/1 Mol Säure keine Messungen ausgeführt haben (vgl. loc. cit., Fig. 1 und Z. physikal. Chem. **136**, 6. 1928). In Wirklichkeit weist aber, wie unsere Tabelle 1 (vgl. auch Fig. 2, die aber nur einen Teil des untersuchten Konzentrationsgebiets umfasst) zeigt, die Benzolsulfosäure in dem ganzen von uns gemessenen Konzentrationsgebiet von 22·6 bis 3 Molproz. (3·4 bis 32 H_2O/1 Mol Säure) mit fallender Konzentration einen regelmässigen Anstieg auf, ohne die geringste Andeutung eines Konstantwerdens bei 7 H_2O (12·5 Molproz.).

[1]) Erhebliche Verunreinigungen sind nicht wahrscheinlich, denn die für uns von Herrn Dr. J. Hoppe ausgeführte Analyse der als Hydrat vorliegenden hygroskopischen Säure ergab für das Verhältnis $C:S$:Säuretiter ein mit der theoretischen Formel nahe übereinstimmendes Resultat. [2]) Hantzsch und Dürigen sagen, dass ihre Lösungen „aus käuflicher Benzolsulfosäure (Kahlbaum) hergestellt" waren. Die Absolutwerte bewegen sich für das Konzentrationsgebiet 60 bis 71 Gewichtsproz. Säure bei diesen Autoren zwischen 36·78 und 36·64, bei uns zwischen 36·83 und 36·71. [3]) Vgl. IX, S. 435.

Schwefelsäure bekannten Gehaltes der Titer einer Lauge ermittelt und die Essigsäure in der gleichen Weise auf gewogene Laugenmengen eingestellt. Das Verdünnen der Säureurlösungen, die zur direkten Titration zu konzentriert waren, erfolgte ebenfalls durch Wägung. Das zur Titration verwendete Carbonat war teils reinstes de Haënsches, teils Kahlbaumsches Präparat, das letztere wurde durch zweimalige Bicarbonatfällung nochmals gereinigt. Die jeweils zur Einwage gelangenden Carbonatmengen wurden vorher entweder im Vakuum bei 220° oder bei gewöhnlichem Druck bei 280° zur Konstanz getrocknet. Aus den folgenden Angaben erhellt die Reproduzierbarkeit der Analysen.

Substanz	g Substanz/100 g Lösung			
$HClO_4$	70·12	70·12	70·15	70·16
$C_6H_5SO_3H$	71·96	71·94		
CH_3COOH	99·09	99·12		

Nach IX. Formel (16)[1]) berechnet sich für einen Fehler von $1^0/_{00}$ bei der Gehaltsbestimmung folgender absolute Fehler für R.

Substanz	ΓR
$HClO_4$	0·008
H_2SO_4	0·0067
$C_5H_5SO_3H$	0·0040
CH_3COOH	0·0004

Da die Analysenfehler nach den obigen Angaben sogar kleiner als $1^0/_{00}$ sind, fällt der dadurch bedingte Fehler an der Refraktion für Essigsäure praktisch fort und ist für die anderen Säuren kleiner als 0·01.

Über die Art der Messung von Brechungsindex und Dichte ist bereits in den Arbeiten IX und X eingehend berichtet worden; es sei an dieser Stelle nur erwähnt, dass die in X beschriebenen Verbesserungen der Messmethoden sich bei der Messung der konzentrierten Säuren sehr gut bewährt haben. Als Kitt für den Prismentrog wurde wieder Picein verwendet, welches nur durch längeres Einwirken von konzentrierter Schwefelsäure angegriffen wurde.

Es sei hier noch erwähnt, dass während bei den bisher untersuchten Salzen die Additivität der auf unendliche Verdünnung extra-

[1]) In dieser Formel soll es statt $(r_s - r_0)$ heissen $(r_0 - r_s)$.

polierten Äquivalentrefraktionen (vgl. IX und XI) Abweichungen von der Additivität zeigen, die unterhalb 0·03 liegen, beim Vergleich der Schwefel- und Perchlorsäure mit den entsprechenden *Na*-Salzen sich eine Differenz von 0·10 ergibt.

	ClO_4	$^1/_2 H_2SO_4$
Na	13·44	7·62
H	12·72	6·80
$Na^+ - H^+$	0·72	0·82

Die Ursache dieser Diskrepanz wird sich erst nach Ausdehnung der Messungen auf das Gebiet kleinerer Konzentrationen und auf weitere starke Säuren aufklären lassen.

In den folgenden Tabellen und Figuren sind die Messergebnisse wiedergegeben.

Tabelle 1.

Gewichts-proz.	Mol-proz.	d_4^{25}	n_{D_3}[1]	$10^5 \times$		R_{D_3}[1]	$R_{D_3} - R_\alpha$	$R_\beta - R_{D_3}$
				$n_{D_3} - n_\alpha$	$n_\beta - n_{D_3}$			
HClO₄ (1. Messreihe). ($M = 100{\cdot}47$).								
0	0	—	—	187	407	(12·72)	($0{\cdot}05_5$)	($0{\cdot}11_0$)
15·5513	3·15	1·09178	1·34327	192	414	12·702	0·059	0·112
16·1457	3·34	1·09587	1·34375	—	—	12·700		
25·2152	5·70	1·16134	1·35138	—	—	12 689		
33·0229	8·12	1·22540	1·35908	196	426	12·681	0·054	0·114
44·9864	12·79	1·34166	1.37634	—	—	12·663		
50·4577	15·44	1·40379	1·38175	204	435	12·662	0·054	0·106
55·856	18·49	1·47113	1·39060	208	444	12·659	0·050	0·112
61·945	22·59	1·55268	1·40129	—	—	12·676		
66·422	26·17	1·61406	1·40898	—	—	12·701		
69·655	29·16	1·65803	1·41416	219	456	12·726	0·055	0·109
HClO₄ (2. Messreihe).								
0	0	—	—	—	—	(12·71)		
19·0211	4·04	1·11578	1·34602	—	—	12·686		
19·5350	4·17	1·11945	1·34646	—	—	12·689		
26·3703	6·03	1·17055	1·35245	—	—	12·679		
38·9117	10·25	1·27992	1·36580	—	—	12·667		
40·2349	10·77	1·29287	1·36744	—	—	12·666		
56·2081	18·71	1·47653	1·39128	—	—	12·653		
58·1685	19·96	1·50243	1·39465	—	—	12·653		
60·9359	21·85	1·53982	1·39958	—	—	12·663		
70·1374	29·63	1·66556	1·41501	—	—	12·723		

[1]) Es handelt sich um die *He*-Linie $\lambda = 587$ mμ.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Gewichts-proz.	Mol-proz.	d_4^{25}	$n_{D_3}^{25}$	$10^5 \times$		R_{D_3}	$R_{D_3}-R_\alpha$	$R_\beta-R_{D_3}$
				$n_{D_3}-n_\alpha$	$n_\beta-n_{D_3}$			
$HClO_4$ (3. Messreihe).								
17·2895	3·61	1·10374	1·34463	—	—	12·685		
17·8223	3·82	1·10744	1·34504	—	—	12·682		
36·9552	9·51	1·26127	1·36348	—	—	12·670		
59·6461	20·95	1·52247	1·39735	—	—	12·659		
H_2SO_4 ($M = 98·08$).								
0	0	—	—	187	407	(13·60)	(0·035)	(0·07)
12·8802	2·65	1·08343	1·34750	196	424	13·570	0·034	0·065
29·0394	6·99	1·20662	1·36740	213	456	13·534	0·037	0·075
41·8105	11·65	1·31416	1·38297	228	467	13·512	0·035	0·065
48·894	15·24	1·37916	1·39176	—	—	13·496		
70·392	30·40	1·60861	1·42075	—	—	13·456		
75·625	37·59	1·6701	1·42754	—	—	13·448		
84·382	49·75	1·7654	1·43559	—	—	13·460		
89·666	61·35	1·8062	1·43484	—	—	13·470		
95·259	78·74	1·8287	1·42831	—	—	13·488		
100	100	—	—	—	—	(13·51)		
CH_3COOH ($M = 60·04$).								
11·7012	3·62	1·01298	1·34068	193	412	13·023	0·069	0·124
24·5360	8·38	1·02891	1·34926	—	—	13·028		
39·1935	15·44	1·04438	1·35810	—	—	13·026		
49·595	21·81	1·05302	1·36366	—	—	13·030		
66·632	36·14	1·06258	1·37117	—	—	13·039		
74·027	44·68	1·06458	1·37359	211	472	13·040	0·065	0·148
84·654	60·99	1·06366	1·37550	—	—	13·039		
97·303	91·05	1·04875	1·37269	—	—	13·020		
99·105	96·50	1·04687	1·37089	203	466	13·005	0·055	0·127
100	100	—	—	—	—	(13·00)		
$C_6H_5SO_3H$ ($M = 158·14$) [1].								
21·3552	3·00	1·07426	1·37328	—	—	37·158		
22·045	3·12	1·07686	1·37467	—	—	37·150		
25·6463	3·78	1·09073	1·38208	—	—	37·126		
31·0928	4·89	1·11201	1·39352	—	—	37·079		
36·7804	6·22	1·13473	1·40586	—	—	37·039		
43·1791	7·97	1·16082	1·42015	—	—	36·990		
*53·3061	11·51	1·20280	1·44335	—	—	36·891		
60·9420	15·09	1·23531	1·46158	—	—	36·821		
63·4413	16·51	1·24595	1·46758	—	—	36·795		
*66·0730	18·16	1·25646	1·47361	—	—	36·765		
*71·584	22·30	1·27932	1·48671	—	—	36·707		
*71·9933	22·65	1·28105	1·48771	—	—	36·701		

[1]) Die mit * bezeichneten Messungen beziehen sich auf eine andere Urlösung wie die übrigen.

Zusammenfassung.

1. In Bestätigung der schon früher (VIII) mitgeteilten Messungen von H. KOHNER und im Gegensatz zu Angaben von A. HANTZSCH und F. DÜRIGEN wird in zwei neuen unabhängigen Versuchsreihen ein ausgesprochenes Minimum der Molrefraktion der Perchlorsäure in wässerigen Lösungen bei etwa 18 Molproz. Säure nachgewiesen.

2. Die Molrefraktion der Benzolsulfosäure in wässeriger Lösung nimmt bei steigender Verdünnung in dem untersuchten Gebiet 22·6 bis 3 Molproz. Säure regelmässig zu, ohne eine Andeutung für das von HANTZSCH und DÜRIGEN angegebene Konstantwerden bei 12·5 Molproz. zu zeigen.

München, Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wiss., Physikal.-chem. Abt.

Anmerkung bei der Korrektur.

Von K. FAJANS und H. KOHNER.

Dank der Freundlichkeit von Herrn Geh.-Rat HANTZSCH haben wir Einblick erhalten in die Korrektur der im gleichen Heft dieser Zeitschrift (S. 147) abgedruckten Arbeit von A. HANTZSCH und F. DÜRIGEN und möchten uns dazu folgende Bemerkungen erlauben.

Wir haben bis jetzt über die vor Jahresfrist erschienene, uns zu vielen Einwänden Anlass gebende refraktometrische Arbeit dieser Autoren[1]) uns nur ganz kurz und in einer sehr zurückhaltenden Weise geäussert. Dies geschah, weil wir gehofft haben, dass die Autoren auf Grund der aus dem hiesigen Laboratorium im letzten Jahre publizierten bzw. ihnen als Korrektur oder Manuskript zur Einsicht übersandten Arbeiten VIII bis XII[2]), die durch briefliche Äusserungen ergänzt wurden, selbst einsehen werden, dass die Genauigkeit eines grossen Teiles der ihrer Arbeit zugrunde gelegten experimentellen Materials, insbesondere des aus älteren Arbeiten anderer Forscher stammenden, für die Beurteilung der Konzentrationsgänge der Refraktion völlig unzureichend ist, und dass deshalb zahlreiche ihrer Schlüsse einer realen Grundlage entbehren. Nun zeigt aber die neue Mitteilung von HANTZSCH und DÜRIGEN, dass sie nicht nur die Ergebnisse ihrer ersten Arbeit aufrecht erhalten, sondern gegen unsere Messmethodik und graphische Darstellung ganz ungerechtfertigte Ein-

[1]) HANTZSCH und DÜRIGEN, Z. physikal. Chem. **134**, 413 bis 452. 1928. **136**, 1 bis 17. 1928.

[2]) VIII, S. 375 bis 377. IX, S. 433. X, S. 464. XI, S. 85. XII.

wände erheben. Wir sehen uns deshalb genötigt, demnächst ausführlicher auf die Arbeiten von HANTZSCH und DÜRIGEN einzugehen, und möchten hier, um die Leser nicht über unsere Stellungnahme im unklaren zu lassen, nur erwähnen, dass wir unsere Resultate vollkommen aufrecht erhalten (vgl. die Anmerkungen bei der Korrektur, S. 139 und 140), und deshalb folgende Behauptungen von HANTZSCH und DÜRIGEN zurückweisen müssen: „Ein Fehler in der FAJANSschen Messmethodik wird nachgewiesen" (S. 147). „Da die von KOHNER und GRESSMANN publizierten Refraktionsmessungen der Schwefelsäure, Benzolsulfosäure und Essigsäure auf ähnliche Weise gewonnen wurden, wie die Messungsergebnisse der Perchlorsäure, sind sie wahrscheinlich ebenso unsicher und daher mit Vorsicht aufzunehmen" (S. 155). Unverständlich ist uns unter anderem auch der Satz (S. 156): „Die von uns vertretene Anschauung, dass die Veränderlichkeit der Molekularrefraktion von Säuren auf die einfache chemische Ursache der additiven Salzbildung der Säuren mit Wasser zu Hydroxoniumsalzen zurückzuführen ist, hat inzwischen K. FAJANS anerkannt, allerdings ohne uns zu zitieren", denn diese Anschauung ist in aller Klarheit bereits in der 5 Jahre zurückliegenden Arbeit von K. FAJANS und G. JOOS[1]) enthalten.

[1]) K. FAJANS und G. JOOS, Z. Physik **23**, 31, 32. 1924. Vgl. auch K. FAJANS, Trans. Faraday Soc. **23**, 363, 368, 376. 1927 und V, S. 6.

München, den 7. September 1929.

Über die chemischen Veränderungen von Säuren und Salzen in Lösung auf Grund refraktometrischer Daten. II.

Von

A. Hantzsch und F. Dürigen.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 5. 8. 29.)

Durch kleine Messfehler bei Bestimmung der Molekularrefraktion, die von uns wie von allen anderen Autoren nur deshalb nicht vermieden werden konnten, weil uns die neue genaue Messmethodik von FAJANS nicht zur Verfügung stand, werden die aus unseren Messungen gezogenen Schlüsse in keiner Weise berührt, was von FAJANS und seinen Mitarbeitern angenommen worden ist. Auch lassen sich gewisse Phänomene noch nicht atomtheoretisch, wohl aber chemisch einfach erklären. Ein Fehler in der FAJANSschen Messmethodik wird nachgewiesen.

Aus unseren in dieser Zeitschrift veröffentlichten Untersuchungen [1]) über die Lichtbrechung von Säuren und Salzen in wässeriger Lösung haben wir den Schluss gezogen, dass die anomalen Molekularrefraktionen dieser Elektrolyte auf zwei einfache Vorgänge zurückzuführen sind. Der erste primäre Vorgang ist die additive Salzbildung von Säuren und instabilen Pseudosalzen mit Wasser, wobei die Säuren in Hydroxoniumsalze und die Pseudosalze in echte (Aquo-)Salze übergehen. Durch Verwandlung dieser homöopolaren Nichtelektrolyte in heteropolare Elektrolyte steigen die Molekularrefraktionen. Der zweite sekundäre Vorgang ist die Hydratation dieser Salze, wodurch die Molekularrefraktionen sinken. Die beobachtete Molekularrefraktion ist danach als Resultante dieser beiden Effekte zu betrachten.

Unsere Messungen sind von K. FAJANS und seinen Mitarbeitern [2]) KOHNER und GEFFKEN auf Grund einer verfeinerten Messmethodik als ungenau bezeichnet und damit auch unsere obigen Schlussfolgerungen angezweifelt worden.

Dass durch Verbesserung der Messmethodik, vor allem durch Verwendung eines PULFRICH-Refraktometers mit genauerem Teilkreis und Ablesemikroskop [3]) genauere Resultate erzielt werden können

[1]) A. HANTZSCH und F. DÜRIGEN, Z. physikal. Chem. **134**, 413. 1928. **136**, 1. 1928. [2]) K. FAJANS, Z. physikal. Chem. **137**, 376. 1928. H. KOHNER, Z. physikal. Chem. (B) **1**, 427. 1928. H. KOHNER und W. GEFFKEN, Z. physikal. Chem. (B) **1**, 457. 1928. [3]) W. GEFFKEN und H. KOHNER, Z. physikal. Chem. (B) **1**, 457. 1928.

als bisher, ist gewiss nicht zu bestreiten, wohl aber, dass diese grössere Messgenauigkeit eine praktische Bedeutung für unsere Messungen besitzen soll. Unsere Resultate stimmen mit einer für unsere Zwecke völlig genügenden Genauigkeit mit denjenigen von HALLWACHS, ZECCHINI, HEYDWEILLER, WASASTJERNA, HÜTTIG und SCHREINER vollkommen überein, ja sogar, soweit das von FAJANS angegeben, auch mit denen seines Mitarbeiters HOLSTMANN[1]). So bestreiten wir also durchaus nicht, dass nach FAJANS[2]) „die Genauigkeit vieler refraktometrischer Daten, die den theoretischen Schlüssen von HANTZSCH und DÜRIGEN zugrunde liegen, zur Darstellung feinerer Gänge unzureichend ist", müssen aber diese irreführende Darstellung des Sachverhaltes dahin berichtigen, dass diese feineren Gänge gegenüber den starken, chemisch allein wichtigen Änderungen der Molekularrefraktion konzentrierter Lösungen unwesentlich sind und unsere theoretischen Schlüsse nicht beeinträchtigen. Überdies dürfte die Genauigkeit der FAJANSschen Messmethodik, wie später gezeigt wird, zur Darstellung feinerer Gänge auch nicht ausreichend sein.

Dass aus älteren, relativ ungenauen Messungen richtige Schlussfolgerungen gezogen werden können, ist auch von FAJANS und JOOS[3]) dadurch anerkannt worden, dass sie theoretische Schlüsse aus den Messungen HEYDWEILLERS ableiten, obgleich „deren Unregelmässigkeiten in den Gängen — nach den Worten von FAJANS Mitarbeiter H. KOHNER — mitunter so gross sind, dass sogar an der Richtigkeit der vierten Dezimale der n-Werte gezweifelt werden muss".

Daraus soll natürlich nur gefolgert werden: Ebensowenig wie die Schlüsse von FAJANS und JOOS durch die hierfür belanglosen Messfehler HEYDWEILLERS berührt werden, werden auch die unsrigen durch die geringen Fehler unserer Messungen und der von CHÉNEVEAU beeinträchtigt, welch letztere wir für unsere Ableitungen benutzt haben und die von FAJANS für unbrauchbar erklärt worden sind, obgleich auch sie mit den neueren Messungen von WASASTJERNA gut übereinstimmen[4]).

Die Ungenauigkeiten aller früheren refraktometrischen Messungen und somit auch der unsrigen sind von K. FAJANS und seinen Mit-

[1]) K. FAJANS, Z. physikal. Chem. (A) **137**, 376. 1928. [2]) K. FAJANS, Z. physikal. Chem. (A) **137**, 377. 1928. [3]) K. FAJANS und JOOS, Z. Physik **23**, 1. 1924. [4]) Vgl. hierzu die Molekularrefraktionswerte von *NaCl* und *KCl* (Z. physikal. Chem. **136**, 9. 1928).

arbeitern graphisch veranschaulicht worden; aber durch einen Massstab, in dem die Wahl der Abszissen und Ordinaten mindestens ungewöhnlich ist, der aber auch geradezu irreführend wirken kann. Als Ordinate dient ein rund 60mal grösserer Massstab, als wir ihn benutzten, und zwar 0·02 Einheiten der Molekularrefraktion, eine Grösse also, die bei einer Volumkonzentration $C_v = 1$ gleich der Fehlergrenze wird. Letztere ist nach FAJANS $VR = \pm \frac{0{\cdot}022}{C_v}$, wobei C_v die Anzahl Äquivalente gelösten Stoffes bedeutet, die in 1000 cm³ Lösung vorhanden sind. Durch die Wahl dieses Massstabes wird es aber für gewisse Gebiete nicht mehr möglich zu entscheiden, ob ein Beobachtungsfehler oder ein reeller Gang der Refraktion vorliegt. Ferner ist als Abszisse die Grösse C_v, d. i. die Volumkonzentration (Äquivalent pro Liter), gewählt worden. Die Einführung dieser Grösse bedeutet aber gegenüber dem früher allgemein benutzten Prozentgehalt[1]) keine Verbesserung, da die Zahl 1000 ebensowenig eine chemische Bedeutung besitzt. Aber vor allem wird durch diese graphische Darstellung das chemisch wichtigste Verdünnungsintervall von $C_v = 2$ bis $C_v = 0{\cdot}5$ auf einen sehr engen Raum beschränkt und daher unübersichtlich, wie in den Fig. 1 bis 4 durch kreisförmige Umrandung der Konzentrationspunkte angedeutet worden ist.

Dagegen haben wir einen Massstab gewählt, durch den ein reeller Gang der Refraktionswerte von einem Beobachtungsfehler gerade in diesem Gebiet deutlich zu unterscheiden ist. Wir möchten aber auch nochmals dafür eintreten, dass künftig nicht mehr die chemisch bedeutungslosen Prozentgehalte oder Konzentrationen gewählt werden sollten, sondern die Mole des Lösungsmittels, die chemisch mit dem gelösten Stoff reagieren, also vor allem die des Wassers.

Zur Veranschaulichung und zum besseren Verständnis dieser Erörterungen bringen wir nachstehend einige unserer Refraktionsmessungen in graphischer Darstellung sowohl nach der Methode von FAJANS als auch nach der unsrigen.

Fig. 1 und 2 veranschaulichen diese Verhältnisse für konzentrierte wässerige Lösungen von Bromwasserstoff. Die schraffierten Flächen markieren den Bereich der Fehlergrenze nach dem Massstab von FAJANS und nach dem unsrigen.

---

[1]) Auf die Bedeutungslosigkeit dieser Grösse bei graphischen Zeichnungen von Refraktionswerten haben wir bereits Z. physikal. Chem. **134**, 439. 1928 nachdrücklich hingewiesen.

Wie man sieht, liegen unsere Refraktionswerte durchweg innerhalb des Gebietes der von FAJANS selbst bestimmten Fehlergrenze von $\pm \frac{0{,}022}{C_v}$ Einheiten der Molekularrefraktion.

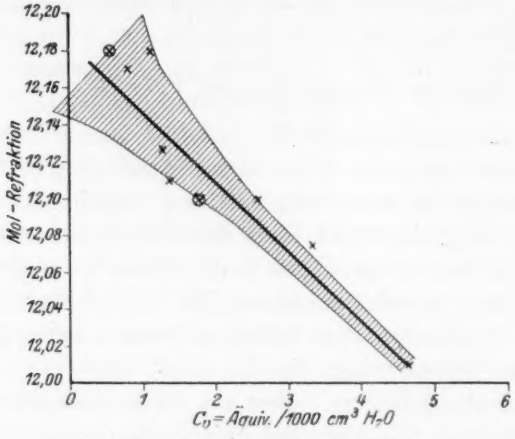


Fig. 1. Bromwasserstoff in Wasser.
Messung nach HANTZSCH und DÜRIGEN. Massstab nach FAJANS.

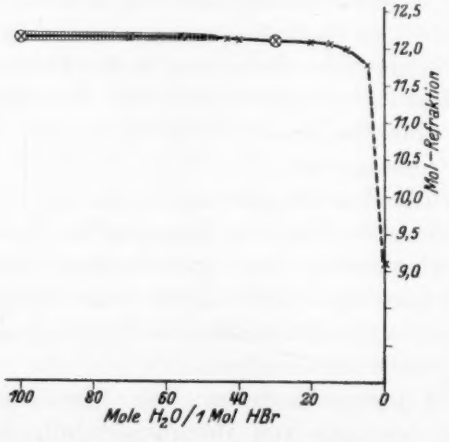


Fig. 2. Bromwasserstoff in Wasser.
Messung und Masstab nach HANTZSCH und DÜRIGEN.

Ebenso zeigt die jüngst von uns gemessene und in den Fig. 3 und 4 nach dem Massstab von FAJANS und dem unsrigen aufgetragene Molekularrefraktion der wässerigen Perchlorsäure, dass ein Minimum

dieser Säure bei 5 Molen Wasser, welches von H. KOHNER[1]) zuerst festgestellt worden war, nach unserer Messung auch nur innerhalb der Fehlergrenze existiert und daher für eine chemische Deutung belanglos ist. Auf dieses refraktometrische Minimum wird weiter unten noch ausführlicher eingegangen werden. Hier genüge der

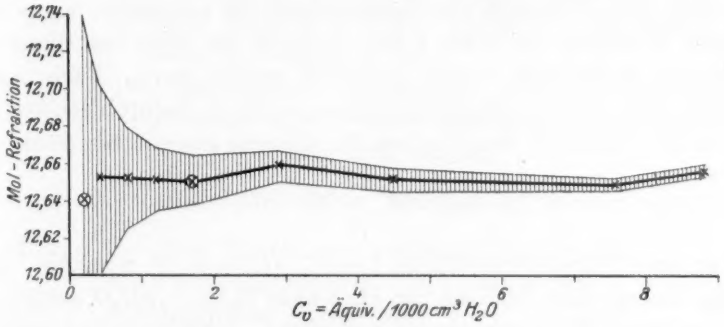


Fig. 3. Perchlorsäure in Wasser.
Messung nach HANTZSCH und DÜRIGEN. Masstab nach FAJANS.

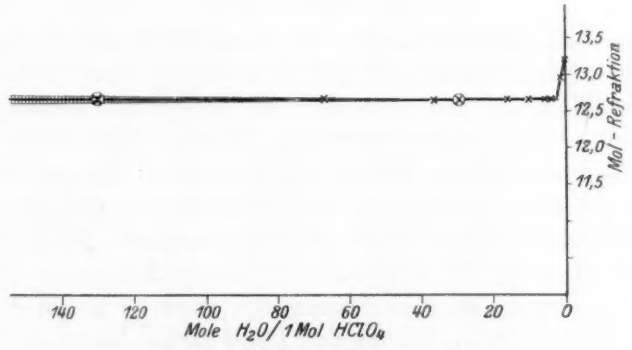


Fig. 4. Perchlorsäure in Wasser.
Messung und Massstab nach HANTZSCH und DÜRIGEN.

durch diese Figuren erbrachte Nachweis, dass der von FAJANS angewandte Massstab zur Beurteilung von Gängen der Refraktionswerte in verdünnten Lösungen keinen Wert besitzt.

Zur Deutung einiger refraktometrischer Messungen von FAJANS müssen wir folgendes bemerken:

[1]) K. FAJANS, Z. physikal. Chem. (A) **137**, 376. 1928.

Das von ihm bei Messungen der konzentrierten wässerigen Lösung von Schwefelsäure[1]) aufgefundene refraktometrische Minimum bei ungefähr 2 Molen Wasser pro 1 Mol Säure ist von ihm dadurch erklärt worden, dass die Anlagerung des zweiten $H^{\cdot}$-Kernes an SO_4H' einen kleineren refraktometrischen Effekt hervorrufen soll als die Anlagerung des ersten $H^{\cdot}$-Kernes an SO_4''. Wie wir etwas später veröffentlicht haben[2]), gibt aber auch die Salpetersäure ein ähnliches, sogar deutlicheres Minimum bei etwa 1 Mol Wasser, das aber bei dieser einbasischen Säure nicht ebenso gedeutet werden kann. Nach unserer Ansicht wird diese Anomalie zwanglos chemisch dadurch erklärt, dass das in der absoluten Säure neben der dimolar assoziierten Säure

$$O_2N-O\begin{matrix}\diagup H \diagdown \\ \diagdown H \diagup\end{matrix}O-NO_2$$

vorhandene Nitracidium-Nitrat $[NO_3]^-\,[(HO)_2NO]^+$ zunächst durch wenig Wasser unter Bildung von Hydraten $O_2NOH.nH_2O$. zerfällt, die eine geringere Molekularrefraktion besitzen. Und wenn bei weiterem Wasserzusatz die Molekularrefraktion wieder steigt, so beruht das darauf, dass diese Hydrate in hydratisierte Hydroxoniumsalze

$$[NO_3]^-\,[H_3O.(H_2O)_n]^+$$

übergehen und dadurch ebenso wie hinsichtlich ihrer Absorption refraktometrisch identisch mit $[NO_3]K$ geworden sind. Ebenso kann auch das Minimum der Schwefelsäure durch die Existenz eines Acidiumsalzes, des Sulfuryliumsulfates $[HSO_4]^-\,[(HO)_3SO]^+$ erklärt werden, das durch Wasser analog verändert wird. Für die sehr konzentrierte wässerige Lösung der Perchlorsäure war von uns ein refraktometrisches Minimum nicht gefunden worden[3]). Wohl aber soll nach K. Fajans und H. Kohner[4]) ein solches Minimum, allerdings für die sehr viel verdünntere Lösung von etwa 18 Molproz. $HClO_4$, d. i. von 4 bis 5 Molen Wasser auf 1 Mol Säure, bestehen. Da uns dieses Phänomen auffällig erschien, haben wir Perchlorsäure in sehr verschieden verdünnten Lösungen sorgfältigst refraktometrisch nachgemessen. Aber während H. Kohner eine Ausgangslösung von bekanntem Gehalt durch Einwiegen von Wasser auf die gewünschten Verdünnungen brachte und den Prozentgehalt errechnete, haben wir den Gehalt jeder einzelnen Konzentration durch mehrmalige ge-

[1]) K. Fajans, Z. Elektrochem. **34**, 1. 1928. [2]) Hantzsch und Dürigen, Z. physikal. Chem. **134**, 427. 1928. [3]) Hantzsch und Dürigen, loc. cit., S. 428. [4]) K. Fajans, Z. physikal. Chem. **137**, 376. 1928.

naueste Titration festgestellt, wie weiter unten noch näher gezeigt werden wird. Dichte und Brechungsindices sind ebenso wie früher Mittelwerte mehrerer Bestimmungen von sehr guter Übereinstimmung. Wir geben nachstehend die Messresultate im einzelnen wieder; es bedeuten:

p = Prozentgehalt = Anzahl Gramm gelösten Stoffs in 100 g Lösung, titrimetrisch ermittelt für jede einzelne Konzentration.

$[p]$ = Prozentgehalt, berechnet nach Methode Fajans-Kohner durch gewichtsmässiges Verdünnen der Ausgangslösung mit Wasser.

$D\frac{t}{t}$ = scheinbare Dichte, bezogen auf Wasser von $t°$ C.

Mole H_2O = Mole Wasser pro 1 Mol gelösten Stoffs.

n = Brechungsexponent für Natriumlicht.

R = spezifische Refraktion.

MR = Molekularrefraktion nach Lorentz-Lorenz.

$[MR]$ = Molekularrefraktion berechnet aus $[p]$ nach Fajans-Kohner.

Tabelle 1. Molekularrefraktion der Perchlorsäure bei 20° C.

p	$[p]$	Mole H_2O	$D\frac{t}{t}$	n_D	R	MR	$[MR]$
69·370		2·47	1·66289	1·41542	0·126196	12·678	
58·486	[58·2225]	3·97	1·50969	1·39641	0·12598	12·657	[12·620]
52·927	[52·728]	5·06	1·43806	1·38698	0·12590	12·650	[12·612]
35·9449	[35·852]	9·97	1·25468	1·363424	0·125931	12·652	[12·632]
25·332	[25·242]	16·45	1·16434	1·35240	0·12601	12·660	[12·634]
15·7425		29·90	1·09456	1·34420	0·12590	12·650	
13·174		36·82	1·07710	1·34211	0·12592	12·651	
7·6938		67·3	1·042356	1·338124	0·12593	12·652	
3·9910		134·3	1·02755	1·33648	0·12593	12·652	
2·2130		247	1·009565	1·33435	0·12580	12·640	

Zum Vergleich seien in der folgenden Tabelle die Werte von Fajans-Kohner den unseren gegenübergestellt. Die in runde Klammer gesetzten Werte dieser Tabelle enthalten die früher[1]) von Fajans-Kohner publizierten Refraktionswerte der Perchlorsäure in wässeriger Lösung. Nach späteren Angaben von Kohner und Gressmann liegen all diese Werte infolge eines Rechenfehlers[2]) um 0·047

[1]) K. Fajans, Z. physikal. Chem. (A) **137**, 376. 1928. [2]) Kohner und Gressmann, Z. physikal. Chem. (A) **144**, 137. 1929.

Einheiten zu tief. Die danach korrigierten Werte entsprechen den Zahlen ohne Klammer in Tabelle 2.

Tabelle 2.

Nach Hantzsch und Dürigen			Nach Fajans und Kohner			
Mole H_2O/1 Mol $HClO_4$	MR bei 20°		Mole H_2O/1 Mol $HClO_4$		MR bei 25°	
2·47	**12·678**		(2·48)	2·43	(**12·679**)	12·726
			(2·87)	2·82	(12·654)	12·701
3·97	12·657	[12·620]	(3·84)	3·43	(12·629)	12·676
5·06	**12·650**	[**12·612**]	(4·47)	4·40	(**12·612**)	12·659
			(5·55)	5·48	(12·615)	12·662
			(6·90)	6·84	(12·616)	12·663
9·97	12·652	[12·632]	(11·45)	11·30	(12·634)	12·681
16·45	12·660	[12·634]	(16·65)	16·54	(12·642)	12·689
			(29·2)	29·1	(12·653)	12·700
29·90	12·650		(30·5)	30·8	(12·655)	12·702
36·82	12·651					
67·3	12·652					
134·3	12·652					

Wie man sieht, ergibt unsere neueste Messung bei etwa 5 Molen Wasser auch ein Minimum, das aber sehr viel schwächer ist als das Kohners; darauf steigen die Werte allmählich an und werden von etwa 30 Molen an konstant[1]). Da wir den höchsten Wert, bei der Konzentration von 16 Mol Wasser auf 1 Mol Säure, mehrere Male unabhängig voneinander gemessen und immer übereinstimmend bei 16 Molen Wasser gefunden haben, könnte man hier ebensogut ein Maximum annehmen, wie bei 5 Molen ein Minimum. Allein dieses Maximum liegt, wie Fig. 3 zeigt, noch immer innerhalb der Fehlergrenze. Unerklärlich scheint zunächst die Differenz zwischen unserem geringen Minimum und dem stark ausgeprägten Kohners[2]), und merkwürdigerweise stimmt auch unser Anfangswert mit dem früher von Kohner publizierten (in runder Klammer) ausgezeichnet, nämlich bis auf 0·001 Einheiten der Molrefraktion überein, während das Minimum Kohners (Fettdruck) um 0·04 Einheiten tiefer liegt. Nach der neuerlichen Korrektur Kohners fallen dagegen umgekehrt die beiderseitigen Minima ungefähr zusammen, während sein Anfangs-

[1]) Nur bei der grossen Verdünnung von 247 Molen Wasser wurde, wohl wegen der hierbei entstehenden Fehler, der etwas kleinere Wert von 12·640 gefunden, der aber immer noch, wie Fig. 3 zeigt, innerhalb der Fehlergrenze liegt. [2]) Die früher von uns gemessenen Werte bei 2, 4 und 12·6 Molen Wasser dürften deswegen etwas zu hoch liegen, weil damals absolute Perchlorsäure mit Wasser verdünnt wurde und hierbei trotz sehr guter Kühlung etwas Säure durch Verflüchtigung verloren gegangen sein dürfte.

wert um 0·04 Einheiten höher liegt. Diese Diskrepanz konnte aber überraschend aufgeklärt werden. Der eine von uns hatte bereits bei Abfassung der Arbeit I[1]) beobachtet, dass der Prozentgehalt einer Säure, der durch gewichtsmässige Verdünnung einer Urlösung bekannten Gehaltes, also nach der von FAJANS und Mitarbeitern angewandten Methode erhalten wurde, meist mit einer abermaligen Analyse nicht übereinstimmte. Daher hatten wir schon damals wiederholt Kontrollanalysen der verdünnten Lösungen vorgenommen und die sich daraus ergebenden Prozentgehalte unseren Berechnungen zugrunde gelegt. Bei unserer neuesten Messung an der Perchlorsäure wurde der Gehalt auch durch gewichtsanalytische Verdünnung der Ausgangslösung (2·47 Mole Wasser auf 1 Mol Säure) gewonnen, gleichzeitig aber jede einzelne Konzentration erneut titrimetrisch bestimmt. Der Berechnung der richtigen *MR*-Werte liegen natürlich die titrimetrisch ermittelten Prozentgehalte jeder einzelnen Konzentration zugrunde; dagegen sind auf obigen Tabellen 1 und 2 in eckiger Klammer die Werte beigefügt, die sich nach der Berechnungsmethode FAJANS-KOHNER für die ersten vier Konzentrationen ergeben. Diese Werte stimmen mit den früher von KOHNER bestimmten (Tabelle 2 in runder Klammer) vollkommen überein, zeigen das gleiche stark ausgeprägte Minimum von 0·06 Einheiten und sind natürlich ebenso unrichtig wie die von KOHNER und GRESSMANN; denn unseren Titrationen jeder einzelnen Verdünnung ist grössere Genauigkeit beizumessen als der einmaligen Titration der Urlösung von KOHNER.

Da die von KOHNER und GRESSMANN[2]) publizierten Refraktionsmessungen der Schwefelsäure, Benzolsulfosäure und Essigsäure auf ähnliche Weise gewonnen wurden, wie die der Perchlorsäure, sind sie wahrscheinlich ebenso unsicher und daher mit Vorsicht aufzunehmen.

Das schwache Minimum der Perchlorsäure bei etwa 5 Molen Wasser von nur 0·01 Einheiten kann zwar nicht erklärt werden; doch ist die Frage, ob es reell ist, ziemlich bedeutungslos. Keinesfalls ist aber in der Lösung von 5 Molen Wasser auf 1 Mol Säure noch das Acidiumperchlorat $[O_3Cl(OH)_2]^+ [ClO_4]'$ vorhanden, und ebensowenig, wie FAJANS meint[3]), im Intervall von 5 bis 16 Molen Wasser noch undissoziierte Perchlorsäure, da letztere als stärkste Säure bekanntlich

[1]) HANTZSCH und DÜRIGEN, Z. physikal. Chem. **134**, 413. 1928. [2]) KOHNER und GRESSMANN, Z. physikal. Chem. (A) **144**, 137. 1929. [3]) K. FAJANS, Z. physikal. Chem. **134**, 413. 1928.

schon mit 1 Mol Wasser ein festes Hydroxoniumperchlorat $ClO_4(H_3O)$ bildet[1]). Hingegen sei nochmals betont, dass unsere neueste Messung in voller Übereinstimmung mit unserem früher gewonnenen Resultat steht und zeigt, dass die Perchlorsäure bereits von den konzentriertesten Lösungen an refraktometrisch konstant ist, also eine weitere Hydratisierung nicht sicher nachzuweisen ist. Betreffs Deutung dieser Erscheinung sei auf unsere frühere Arbeit verwiesen[2]).

Bei der Berechnung der Molekularrefraktion der Benzolsulfosäure in Arbeit I ist uns leider für die ersten beiden Konzentrationen ein Rechenfehler[3]) unterlaufen, worauf KOHNER und GRESSMANN[4]) aufmerksam machen. Die Refraktionswerte 32·51 und 32·47 sind umzuändern in 36·64 und 36·62. Für die Beurteilung des Ganges der Refraktion dieser Säure ist jedoch dieser Fehler, da er nur die ersten beiden Konzentrationen betrifft, ohne Einfluss; auch haben wir nicht, wie KOHNER und GRESSMANN[4]) behaupten, aus diesen beiden Zahlen theoretische Schlüsse gezogen.

Die von uns vertretene Anschauung, dass die Veränderlichkeit der Molekularrefraktion von Säuren auf die einfache chemische Ursache der additiven Salzbildung der Säuren mit Wasser zu Hydroxoniumsalzen zurückzuführen ist, hat inzwischen K. FAJANS anerkannt, allerdings ohne uns zu zitieren[5]). Gleichzeitig kommt auch E. SCHREINER[6]) zu einer Erklärung in unserem Sinne; denn die Änderung des Lichtbrechungsvermögens des Chlorwasserstoffs in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol wird von ihm rein chemisch durch Annahme von „Monosolvaten", also von den Oxoniumsalzen (H^+HOH), (H^+HOCH_3), $(H^+HOC_2H_5)$, formuliert. Durch diese erfreuliche Analogie wird

[1]) Das feste Monohydrat der Perchlorsäure ist als Hydroxoniumsalz $ClO_4(H_3O)$ bekanntlich durch die Gleichheit seines Gitters mit dem des $ClO_4(H_4N)$ exakt erwiesen worden (VOLMER, Ann. Chem. **440**, 200. 1924). [2]) HANTZSCH und DÜRIGEN, Z. physikal. Chem. **134**, 413. 1928. [3]) HANTZSCH und DÜRIGEN, Z. physikal. Chem. **136**, 6. 1928. Diese beiden Verdünnungen wurden an einem Tage gemessen, und dabei ist wahrscheinlich ein falscher Logarithmus für den Brechungsexponenten des reinen Lösungsmittels zur Berechnung verwandt worden. [4]) KOHNER und GRESSMANN, loc. cit. [5]) Vgl. Erklärung des Refraktionsganges der Säuren (Salz- und Perchlorsäure) durch die refraktometrische Wirkung ihrer Hydroxoniumsalze: K. FAJANS, Z. physikal. Chem. **137**, 370, 379, 381. 1928. K. FAJANS, Z. Elektrochem. **34**, 515. 1928, Anm. Vgl. auch E. LANGE, Physikal. Ztschr. **29**, 760 bis 770. 1928. Vgl. auch die Erklärung des Refraktionsganges von *KF* und *LiCl* durch Annahme von undissoziierten Bestandteilen in konzentrierten Lösungen: K. FAJANS, Z. Elektrochem. **34**, 513. 1928. [6]) E. SCHREINER, Z. physikal. Chem. **135**, 466. 1928.

unsere chemische Deutung der Molekularrefraktion von Elektrolyten in Lösung bestätigt. Man kann also, wenigstens in diesen einfachen Fällen, auf die Vorstellungen der Deformationstheorie verzichten. Zu welchen Irrtümern letztere führen können, lässt sich an der Essigsäure zeigen. Nach den Messungen von FAJANS[1]) steigen deren Refraktionswerte in wässeriger Lösung zunächst bis zu einem Maximum beim Monohydrat, um dann wieder zu sinken. Nun ist aber bekannt, dass die Essigsäure im Monohydrat ein Dichtemaximum aufweist[2]). Demzufolge müsste bei dieser Konzentration die grösste Deformation, also der grösste verfestigende Effekt vorliegen, während nach FAJANS im Monohydrat umgekehrt entsprechend der höheren Molekularrefraktion der verfestigende Effekt schwächer sein soll, als der der Einwirkung von Wassermolekülen als auch der polymerisierenden Essigsäuremoleküle aufeinander. Eine direkte Proportionalität zwischen Dichte und Deformation wird aber wohl auch FAJANS nicht bestreiten können.

Die obigen Richtigstellungen der gegen unsere Messungen und ihre chemische Deutung erhobenen Einwände haben wir bei aller Hochschätzung der wissenschaftlichen Bedeutung von FAJANS zu unserem Bedauern nicht vermeiden können, da ohnedem unser wichtigstes und einfachstes chemisches Resultat in Frage gestellt worden wäre, dass die verschieden grosse Acidität der stärksten Säuren durch ihre verschieden grosse Tendenz, in wässeriger Lösung Hydroxoniumsalze zu bilden, refraktometrisch nachgewiesen worden ist. Diese Berichtigungen waren im speziellen auch deshalb geboten, weil sich inzwischen auch FREDENHAGEN[3]) zur Begründung seiner Theorie der elektrolytischen Lösungskräfte auf unsere Arbeit bei seinem Nachweis bezogen hat, dass man als chemische Wechselwirkungen zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel spezifische Lösungskräfte anzunehmen hat, die atomtheoretisch noch nicht gedeutet werden können — in erfreulicher Übereinstimmung mit den seit Jahren hier ausgeführten Arbeiten über die chemischen Veränderungen von Säuren und Salzen in wässerigen Lösungen.

---

[1]) K. FAJANS, Z. Elektrochem. **34**, 516. 1928. [2]) OUDEMANS, Habilitation. Bonn 1866. LANDOLT-BÖRNSTEIN, 5. Aufl., S. 433. 1923. [3]) Z. physikal. Chem. **141**, 213. 1928.

Die Berechnung der Oberflächenspannung aus dem Tropfengewicht.

Von

Thomas Iredale.

(Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Sydney, NSW Australien.)

(Eingegangen am 7. 8. 29.)

Bemerkungen zu einer gleichnamigen Arbeit von S. PALITZSCH.

Eine interessante Abhandlung über den oben genannten Gegenstand ist kürzlich in dieser Zeitschrift[1]) erschienen, in welcher S. PALITZSCH zeigt, dass die Methode von HARKINS[2]) und die vom Verfasser[3]) im Prinzip identisch sind, was indes schon wohlbekannt ist. Es könnte scheinen, dass, wenn HARKINS Formulierung auf eine einfache Demonstration des fundamentalen Symmetrieprinzips von WORTHINGTON[4]) für hängende Tropfen zurückgeführt werden kann, sicherlich seine Annahme von „idealen Tropfen" und der Gebrauch von Korrektionsfaktoren unnötig ist. Ich glaube nicht, dass ich „höhnische Worte" gegenüber den ausgezeichneten Arbeiten von HARKINS und seinen Mitarbeitern gebraucht habe und ich hoffe diesen Eindruck nicht erweckt zu haben.

PALITZSCH zitiert GOARD und RIDEAL[5]) die sagen: „Die Gleichung (2) ($w=2\pi r\gamma$) hat gar keine theoretische oder praktische Bedeutung". Diese Feststellung bedarf keiner Begründung, und es ist eine Klage vieler Physiker, dass die Gleichung noch gebraucht wird[6]). Da die Methode des Tropfengewichts eine Vergleichsmethode ist, so braucht man gewisse Beziehungen, bei denen das Glied mit $2\pi r$ der Gleichung wegfällt und man sich auf das Verhältnis zweier Oberflächenspannungen beschränkt. Kurz, der Gebrauch von $w=2\pi r\gamma$ ist unnötig und es ist zu hoffen, dass er aus der Literatur des Gebietes verschwindet.

---

[1]) Z. physikal. Chem. **138**, 399. 1928. [2]) HARKINS, J. Amer. Chem. Soc. **41**, 499. 1919. [3]) Philos. Mag. **45**, 1088. 1923. MICHELL, Philos. Mag. (7) **3**, 581. 1927. [4]) WORTHINGTON, Proc. Royal Soc., London **32**, 362. 1881. [5]) GOARD und RIDEAL, J. Chem. Soc. London **127**, 781. 1925. [6]) RAYLEIGH, Philos. Mag. (5) **48**, 321. 1899. FERGUSON, Trans. Faraday Soc. **17**, 370. 1921.

HARKINS Methode kann schwerlich als eine Entwicklung der Ideen von LOHNSTEIN betrachtet werden, eher, wie oben gesagt, als eine Anwendung des Symmetrieprinzips von WORTHINGTON.

PALITZSCH hat angedeutet, dass der Gebrauch der Verhältnisse $\frac{r_1}{r_2}$, $\frac{r_1}{V^{1/3}}$ ein empirisches Vorgehen ist, und so wird es immer bleiben, bis der dynamische Vorgang des Abreissens der Tropfen die theoretische Behandlung erfahren hat, deren er bedarf. Zur Lösung dieses Problems aber hat auch PALITZSCHS Abhandlung nichts beigetragen.

Anmerkung der Herausgeber: Wir bedauern, dass der Ausdruck „höhnische Worte" wie der ganze Satz, in dem das Verhalten des Herrn IREDALE gegenüber der HARKINSschen Abhandlung von Herrn PALITZSCH kritisiert wird, uns bei der Aufnahme des Manuskripts entgangen ist.

Bücherschau.

„Der Betriebschemiker“, von WAESER-DIERBACH. 4. Auflage. X + 340 Seiten mit 119 Abbildungen im Text. Julius Springer, Berlin 1929. Preis geb. M. 19.50.

Nach 8 Jahren folgt der dritten die vierte Auflage dieses eigenartigen Buches. Der rein wissenschaftlich arbeitende Physikochemiker wird darin kaum etwas finden, das für ihn von besonderem Interesse sein könnte. Es sei daher auch nicht auf die Ausgestaltung des Inhalts dieser neuen Auflage näher eingegangen.

Warm empfohlen wird die Durchsicht dieses Werkes den Lesern dieser Zeitschrift, denen die Ausbildung des Nachwuchses der Chemiker für die Praxis anvertraut ist. Die Zeiten sind in der Chemie vorbei, als man mit grossem Aufwand an Chemikalien, Zeit und Menschen „Präparate“ in Rührbottichen und mit einfachen Apparaten machte. Damals war die Entwicklung des chemischen Verfahrens das Wesentliche des Fortschritts.

Heute ist die Fabrik eine Maschinenanlage geworden, die behütet und gepflegt sein will, und der Chemiker hat die Verfahren in diesen komplizierten Anlagen zu meistern und zu verbessern und, wer beides nicht kann, bleibt Laboratoriumschemiker und kommt nicht hinaus in den anregenden Kampf des Betriebs. Ein Chemiker kann heute sehr wohl entbehren zu lernen, wie im einzelnen Schwefelsäure, Zucker oder Indigo gemacht wird, dagegen braucht er unbedingt viele Kenntnisse, die in die Gebiete des Maschineningenieurs, des Heizungstechnikers, des Elektrotechnikers usw. fallen und vieles andere mehr, zum Teil ganz merkwürdig einfache Sachen.

Das Bedürfnis einer neuen Auflage dieses Buches mit seinem eigenartigen und vielgestaltigem Inhalt zeigt, dass es in der Literatur und im Unterricht der jungen Chemiker eine Lücke an Kenntnissen auszufüllen gilt.

Es wäre sehr zu bedauern, wenn der Unterricht der chemischen Technologie nicht wie früher fördernd und beispielgebend für die Zukunft voranschreiten würde.

Man wende nicht ein: die grosse chemische Technik unterweist ja ihre Leute in allen speziellen Dingen. Sie arbeitet in ihrer Organisation stets nach dem Prinzip des geringsten Arbeitsaufwandes und wird im Betrieb noch mehr den Chemiker zurückdrängen, wenn er ungenügende technische Kenntnisse besitzt. Die Chemie war nie auf so reine Wissenschaft eingestellt wie die Physik, sie hat immer mehr enge Fühlung mit der Praxis gehalten. Ganz besonders lehrreich ist für uns daher der grosse Erfolg der „Technischen Physik“, und hingewiesen sei ferner auf Bestrebungen, insbesondere des Auslands, chemisch geschulte Ingenieure auszubilden. Welcher Weg für den zukünftigen Unterricht der technischen Chemiker gewählt werden muss, darüber wird man manche Anregung beim Durchsehen des vorliegenden Buches empfangen. *D'Ans.*